

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Constantin KURYLENKO

Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE. — Franges au voisinage de la discontinuité K des rayons X.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues, le mai 1939, devant la Commission d'examen.

- 3 JUIN 1939

MM. MAUGUIN, *Président.*

L. BRILLOUIN }
WYART } *Examineurs.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1939

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Constantin KURYLENKO

Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE. — Franges au voisinage de la discontinuité K des rayons X.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le mai 1939, devant la Commission d'examen.

MM. MAUGUIN, *Président.*

L. BRILLOUIN
WYART } *Examineurs.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1939

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe

Professeurs honoraires



H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
Emile PICARD.
Léon BRILLOUIN.
GUILLET.
PÉCHARD.
FREUNDLER.
AUGER.

BLAISE.
DANGEARD.
LESPIEAU.
MARCHIS.
VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD
LAPICQUE.

G. BERTRAND
ABRAHAM.
Ch. FABRY.
Léon BERTRAND.
WINTREBERT.
DUBOSQ.
BOHN
RABAUD.

PROFESSEURS

M. CAULLERY . . . T Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Emile BOREL . . . T Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Jean PERRIN . . . T Chimie physique.
E. CARTAN . . . T Géométrie supérieure.
A. COTTON . . . T Recherches physiques.
J. DRACH . . . T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
Charles PÉREZ . . T Zoologie.
M. GUICHARD . . T Analyse et mesures chimiques.
Paul MONTEL . . T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.
L. BLARINGHEM . T Botanique.
G. JULIA T Mécanique analytique et Mécanique céleste.
C. MAUGUIN . . . T Minéralogie.
A. MICHEL-LÉVY . T Pétrographie.
N. Mécanique expérimentale des fluides.
A. DENJOY . . . T Application de l'analyse à la Géométrie.
L. LUTAUD . . . T Géographie physique et Géologie dynamique.
Eugène BLOCH . . T Physique.
G. BRUHAT . . . T Physique théorique et Physique céleste.
E. DARMOIS . . . T Enseignement de Physique.
A. DEBIERNE . . T Physique générale et Radioactivité.
A. DUFOUR . . . T Physique (P. C. B.).
L. DUNOYER . . . Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND T Botanique.
M. JAVILLIER . . T Chimie biologique.
ROBERT-LÉVY . . T Physiologie comparée.
F. PICARD . . . Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Henri VILLAT . . T Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB . . . T Géologie.
P. PASCAL . . . T Chimie générale.
M. FRÉCHET . . T Calcul différentiel et Calcul intégral.
E. ESCLANGON . . T Astronomie.
M^{me} RAMART-LUCAS. T Chimie organique.

H. BÉGHIN . . . T Mécanique physique et expérimentale.
FOCH Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER . . . Physique (P. C. B.).
De BROGLIE . . . T Théories physiques.
CHRÉTIEN . . . Optique appliquée.
P. JOB Chimie générale.
LABROUSTE . . . Physique du Globe.
PRENANT T Anatomie et histologie comparées.
VILLEY Mécanique physique et expérimentale.
COMBES T Physiologie végétale.
GARNIER T Mathématiques générales.
PÉRÈS Mécanique théorique des fluides.
HACKSPILL . . . Chimie (P. C. B.).
LAUGIER T Physiologie générale.
TOUSSAINT . . . Technique Aeronautique.
M. CURIE Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD T Hautes températures.
CHAZY T Mécanique rationnelle.
GAULT Chimie (P. C. B.).
CROZE Recherches physiques.
DUPONT T Théories chimiques.
LANQUINE . . . T Géologie structurale et Géologie appliquée.
VALIRON Mathématiques générales.
BARRABÉ Géologie structurale et géologie appliquée.
MILLOT Biologie animale (P. C. B.).
F. PERRIN Théories physiques.
VAYON Chimie organique.
G. DARMOIS . . . Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
CHATTON T Biologie maritime.
AUBEL Chimie biologique.
J. BOURCART . . Géographie physique et Géologie dynamique.
M^{me} JOLIOT-CURIE. Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL . . . Biologie végétale (P. C. B.).
CABANNES . . . Enseignement de Physique.
GRASSÉ Biologie animale (P. C. B.).
PRÉVOST Chimie (P. C. B.).
BOULIGAND . . . Mathématiques.

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.

A MES MAÎTRES

MONSIEUR CH. MAUGUIN

Membre de l'Institut

et

MONSIEUR LÉON BRILLOUIN

Professeur au Collège de France

Hommage de profonde gratitude.

A MA MÈRE

A MA FEMME

A MESSIEURS LES PROFESSEURS

MANNE SIEGBAHN

Prix Nobel

AXEL LINDH

Directeur de l'Institut de Physique d'Upsala

B. CABRERA

Directeur de l'Institut National de Physique et Chimie de Madrid

En témoignage d'affectueuse reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Franges au voisinage de la discontinuité K des rayons X

INTRODUCTION

Dans les premiers travaux sur les spectres d'absorption des rayons X, on supposait que le bord principal des discontinuités était aussi net que celui d'une raie d'émission pour ces mêmes rayons.

L'existence des franges voisines de la discontinuité fut signalée, pour la première fois, par STENSTRÖM ⁽¹⁾. Ces observations, confirmées par FRICKE ⁽²⁾, HERTZ ⁽³⁾, LINDH ⁽⁴⁾ et d'autres, ont élargi nos connaissances.

Mais il apparut bientôt, que la théorie de KOSSEL ⁽⁵⁾ relative à cette question, restait impuissante dans bien des cas.

Le véritable progrès date seulement de l'époque 1930-1932, où parurent la théorie de L. BRILLOUIN ⁽⁶⁾ et celle de KRONIG ⁽⁷⁾. Ces théories démontrent nettement l'influence de la *maille cristalline* sur l'aspect des franges voisines de la discontinuité des rayons X.

⁽¹⁾ Stenström, Thèse Lund, 1919.

⁽²⁾ H. Fricke, *Phys. Rev.*, 16, 202, 1920.

⁽³⁾ G. Hertz, *Z. f. Physik*, 2, 49, 1920.

⁽⁴⁾ A. Lindh, Thèse Lund, 1923.

⁽⁵⁾ W. Kossel, *Z. f. Physik*, 1, 119, 1920.

⁽⁶⁾ L. Brillouin, *Journal de Phys. et du Radium*, 7, 377, 1930.

⁽⁷⁾ R. de L. Kronig, *Z. f. Physik*, 70, 317, 1931 ; 75, 191 et 468, 1932.

Les collaborateurs de KRONIG : COSTER ⁽¹⁾, VELDKAMP ⁽²⁾ et SMOLUCHOWSKI ⁽³⁾ ont apporté des preuves éclatantes de ces théories.

Nous avons essayé d'élargir le domaine d'observation de ce phénomène, par l'application systématique des données cristallographiques aux prévisions théoriques, afin de dégager quelques conclusions pratiques, qui précisent le sens dans lequel il faudra orienter des recherches éventuelles sur ce phénomène important.

* * *

Ce travail a été commencé à l'Institut national de Physique et Chimie de Madrid, continué à l'Institut Chalmers de Göteborg, et terminé à l'Institut de Physique d'Upsala.

Il a été fait sous la direction de mon éminent Maître, Monsieur Léon BRILLOUIN, professeur au Collège de France, qui a suivi ce travail pas à pas, en encourageant mes efforts, me réservant toujours un accueil affable, et discutant mes résultats avec son incontestable autorité. Qu'il me soit permis de lui présenter ce premier travail en hommage.

Je suis heureux d'exprimer également ma gratitude à mon Maître, Monsieur Charles MAUGUIN, Membre de l'Institut, de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence de cette thèse, et qui a suivi ces recherches avec le plus grand intérêt. Je dois beaucoup à ses leçons magistrales qui m'ont été d'une très grande utilité dans l'étude de la question des franges si difficiles et bien peu connues.

J'adresse mes vifs remerciements à M. Jean WYART, Maître de Conférences à la Sorbonne, qui m'a toujours

⁽¹⁾ D. Coster et J. Veldkamp, *Z. f. Physik*, 74, 191, 1932.

⁽²⁾ J. Veldkamp, Thèse Groningen, 1934.

⁽³⁾ R. Smoluchowski, Thèse Groningen, 1935.

témoigné son amitié et s'est constamment intéressé à mes recherches.

J'exprime toute ma reconnaissance à M. Blas CABRERA, Directeur de l'Institut national de Physique et Chimie de Madrid, qui m'a accueilli avec tant de bienveillance et m'a procuré une bourse de « Junta de relaciones culturales ». Mes remerciements vont aussi à ses collaborateurs : Julio PALACIOS, professeur de Physique et TORROJA, Docteur ès Sciences, pour l'intérêt avec lequel ils ont suivi mes travaux.

Ma gratitude va également au professeur Manne SIEGBAHN, Prix Nobel et à mon Maître Axel LINDB, directeur de l'Institut de Physique d'Upsala. Leur haute compétence, l'accueil très hospitalier que j'ai rencontré dans leurs laboratoires, ont aplani bien des difficultés.

Je remercie Monsieur le professeur BACKLUND d'Upsala, dont les conseils et l'aide m'ont été fort utiles.

Je remercie Messieurs les professeurs P. P. EWALD et R. de L. KRONIG de l'intérêt qu'ils ont pris pour mes recherches.

Il m'est impossible de remercier toutes les personnes de l'Institut d'Upsala et celles de Göteborg, mais je dois beaucoup à Messieurs les assistants : Torsten JÖNSSON, Åke NILSSON et STRÖMBERG, qui, par leur large esprit de collaboration scientifique et leurs signes constants d'amitié, m'ont rendu la tâche plus facile.

J'exprime mes remerciements à mon ami PARODI, docteur ès sciences, qui a bien voulu m'apporter son aide gracieuse pour la rédaction du manuscrit.

Mes remerciements vont aussi à la famille de Monsieur AIMOT, à Monsieur l'ingénieur A. LACROIX et Mademoiselle Andréa LACROIX et à la famille PETERSSON-SKOGLOND qui m'ont apporté leur aide efficace.

Une indemnité de la Caisse nationale de la Recherche Scientifique m'a permis de terminer ce travail.

CHAPITRE PREMIER

§ 1. — Absorption des rayons X par la matière.

On définit pour les rayons X, un coefficient exponentiel d'absorption μ par relation :

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad (1)$$

reliant l'intensité I_x du rayonnement ayant traversé une épaisseur x de la matière absorbante, à l'intensité initiale I_0 .

Le coefficient μ est l'absorption par unité de longueur. L'absorption par unité de masse sera $\frac{\mu}{\rho}$, où ρ est la densité de la matière absorbante. Au lieu du coefficient $\frac{\mu}{\rho}$, Jönsson ⁽¹⁾ a introduit un autre coefficient :

$$\mu_e = \frac{\mu}{\rho} \frac{A}{L.N}$$

où A est le poids atomique de l'élément absorbant, N son nombre atomique, L le nombre d'Avogadro-Loschmidt, de sorte que μ_e caractérise l'absorption rapportée à un électron de l'atome considéré. Le coefficient μ_e dépend de la nature de l'élément et de la fréquence ν du rayonnement ; ainsi $(\mu_e)_K = f(N, \nu)$ donne l'expression du coefficient μ_e dans la branche K de la courbe d'absorption.

⁽¹⁾ Jönsson, Thèse Upsala, 1928.

Pour certaines valeurs $\nu_L, \nu_L \dots$, le coefficient d'absorption se relève brusquement et reprend ensuite une marche décroissante. Ces brusques discontinuités définissent les fréquences critiques $\nu_K = \frac{c}{\lambda_K}, \nu_L = \frac{c}{\lambda_L} \dots$ de l'élément considéré.

En dehors de cet aspect général, le perfectionnement des méthodes spectroscopiques a montré qu'il y a des fluctuations dans le coefficient d'absorption du côté des grandes fréquences (courtes longueurs d'ondes) des discontinuités K, L.... Ces fluctuations (bandes ou raies sur le diagramme) sont caractéristiques de ce que l'on nomme « la structure fine ». Il nous semble que la dénomination due à M. Maurice de Broglie ⁽¹⁾ « franges au voisinage des discontinuités K, L... » est plus exacte.

§ 2. — Relation relative à l'émission et à l'absorption.

Considérons un système atomique et plus particulièrement deux de ses configurations stables caractérisées par les entiers m et n possédant les énergies E_1 et E_2 . Le système pourra passer spontanément de l'état m à l'état n en émettant du rayonnement, tandis que la transition inverse sera accompagnée d'une absorption; la radiation correspondante aura une fréquence ν_{mn} définie par $\nu_{mn} = \frac{E_1 - E_2}{h}$.

§ 3. — Absorption moléculaire.

Supposons un système composé d'un électron unique, qui gravite autour d'un noyau considéré comme fixe dans l'espace. L'absorption continue commence pour une fré-

(1) Maurice de Broglie, *Les rayons X*, p. 66. Paris, 1922.

quence minima du rayonnement incident, dont l'énergie $h\nu$ suffit pour arracher l'électron. Une étude approfondie montre que le coefficient d'absorption atomique décroît d'une façon monotone, lorsqu'on fait croître l'énergie E de l'électron expulsé.

Dans le cas d'une « raie d'absorption théorique », nous aurons la distribution énergétique représentée sur la figure 1, où E_1 est le niveau inférieur de l'électron K, et E_2 son niveau supérieur d'énergie zéro (électron libre sans vitesse et dans le vide).

Dans le spectre d'absorption K, l'électron K est arraché avec toute une gamme de vitesse, depuis la vitesse nulle, d'où une suite de niveaux supérieurs avec $E_2 > 0$ (fig. 2).

La courbe théorique d'absorption (fig. 3) diffère notablement de la courbe expérimentale (fig. 3) qui présente, au lieu d'une chute rapide, une inclinaison avec des « minima » et des « maxima isolés », dans la direction des λ décroissants.

Les données expérimentales relatives à ce phénomène peuvent être résumées ainsi ⁽¹⁾ :

1° Les gaz et les vapeurs mono-atomiques n'accusent pas de franges dans la discontinuité K, ou bien, s'il en existe, elles ne s'éloignent du bord principal K que de quelques volts.

2° Les gaz et les vapeurs di-et polyatomiques montrent, dans certains cas, des franges qui s'éloignent du bord principal K d'une centaine de volts.

3° Les franges qui accompagnent la discontinuité K des solides sont plus prononcées, surtout dans les métaux, où elles occupent un domaine de 300 volts et plus.

D'où proviennent ces franges ?

La fluctuation du coefficient atomique d'absorption des

⁽¹⁾ R. de L. Kronig, *Z. f. Physik*, 70, 347, 1934.

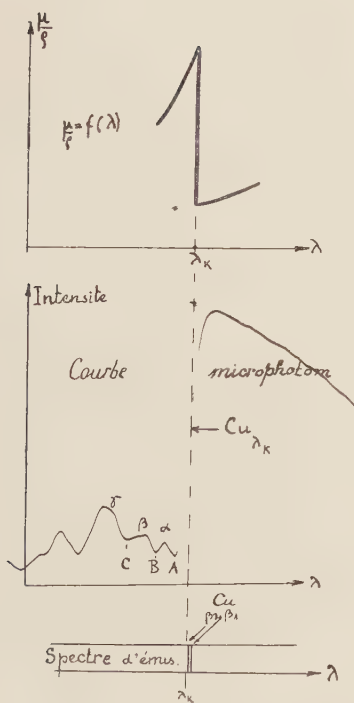
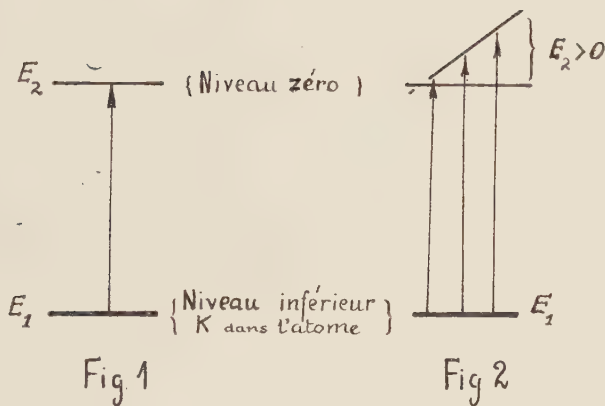


Fig. 3.

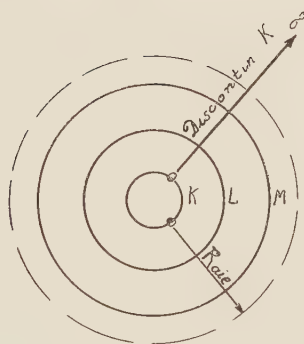


Fig. 4.

gaz monoatomiques s'explique, selon Kossel ⁽¹⁾, en admettant que l'électron est rejeté de l'orbite intérieure K sur une orbite extérieure non occupée (virtuelle), au lieu de quitter l'atome avec une vitesse finie (fig. 4).

Le cas des molécules di-et polyatomiques occupe une position intermédiaire entre l'absorption par le gaz monoatomique et l'absorption cristalline (Petersen ⁽²⁾) montre que les positions des « maxima » et des « minima isolés » dépendent essentiellement des distances internucléaires).

§ 4. — Franges voisines de la discontinuité K.

CAS DES MÉTAUX.

C'est le problème essentiel de notre étude. Nous allons d'abord donner *un aperçu* des théories de Léon Brillouin ⁽³⁾ et de R. de L. Kronig ⁽⁴⁾ et préciser les conclusions pratiques que nous en avons tirées, afin de pouvoir éprouver la justesse des théories par des vérifications expérimentales.

Préliminaires.

L'électron, arraché par le quantum des rayons X, n'est pas émis dans le vide, mais dans le cristal où il se propage sous forme d'un électron « *soi-disant libre* » (d'où la nécessité d'introduire une première correction sur E_2 , en tenant compte du travail de sortie du cristal).

Les électrons, « *soi-disant libres* » dans le cristal, ne présentent pas une suite continue de niveaux d'énergie, comme les électrons *vraiment* libres dans le vide. Si l'on envisage

⁽¹⁾ W. Kossel, *loc. cit.*

⁽²⁾ H. Petersen, Thèse Groningen, 1933.

⁽³⁾ L. Brillouin, *loc. cit.*

⁽⁴⁾ R. de L. Kronig, *loc. cit.*

une certaine direction de propagation dans le cristal, la théorie montre que les électrons, se propageant suivant cette direction, présentent une série de bandes d'énergie permises, séparées par des bandes d'énergie interdites (voir fig. 7).

L'électron en mouvement, dont la quantité de mouvements dans une direction déterminée a pour projections $px = ha$, $py = hb$, $pz = hc$, se représente par une onde du type ⁽¹⁾ :

$$\psi = A(x, y, z) e^{2\pi i(ax + by + cz - \nu t)}$$

En dehors des bandes interdites, on trouve que l'énergie cinétique a, approximativement, la forme :

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2 a^2}{2m} \quad (2)$$

où

$$|p|^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \quad \text{et} \quad |a|^2 = \frac{1}{\lambda^2} = a^2 + b^2 + c^2.$$

Pour les électrons « soi-disant libres », dans les bandes *permises*, les inégalités de potentiel qui reflètent la structure du réseau cristallin, ne font qu'introduire dans l'expression de ψ une amplitude $A(x, y, z)$ variable, mais elles réagissent peu sur la valeur de l'énergie.

Par contre, la perturbation produite par ces variations de potentiel est particulièrement prononcée, quand l'onde ψ satisfait presque à une condition de réflexion sélective de Bragg ; l'énergie correspondante n'est plus en effet représentée par l'équation 2, et l'on trouve une bande *interdite*.

Le problème de la détermination des conditions qui permettent d'établir ces zones d'énergie interdite a été résolu par L. Brillouin.

⁽¹⁾ On suppose le réseau illimité ; l'amplitude A est périodique en x, y, z avec une période égale à celle de la maille L .

A. — *Théorie de Léon Brillouin.*

Considérons, tout d'abord, le cas des électrons presque *libres*, c'est-à-dire, supposons que les inégalités de potentiel dans le cristal soient très petites. L'onde, solution propre de l'équation de Schrödinger, dans le cas où le potentiel P est constant, est de la forme :

$$\psi_{abc}^0 = A_0 e^{2\pi i (ax + by + cz - vt)}$$

Introduisons maintenant une petite perturbation P' du potentiel ; on constate qu'à l'onde ψ_{abc}^0 (incidente), il faut adjoindre toutes les ondes $\psi_{a'b'c'}^0$ (réfléchies) pour lesquelles on a :

$$a'^2 + b'^2 + c'^2 = a^2 + b^2 + c^2 + \varepsilon \quad (3),$$

c'est-à-dire :

$$|a'|^2 = |a|^2 + \varepsilon \quad (3')$$

ε étant une quantité très petite.

Dans ces conditions, on se trouve en face d'un problème dégénéré ; L. Brillouin a étudié le cas d'un réseau cubique d'arête d , et montré qu'il faut encore satisfaire, dans ce cas, aux conditions :

$$a' = a - \frac{\alpha}{d} \quad b' = b - \frac{\beta}{d} \quad c' = c - \frac{\gamma}{d} \quad (4)$$

où α , β et γ sont des entiers.

On peut chercher le sens physique des conditions (3) et (4), qui doivent être remplies simultanément.

Les trois nombres entiers α , β , γ , positifs ou négatifs, définissent un système de plans réticulaires du cristal, dont l'équidistance est :

$$\delta = \frac{d}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}} \quad (4')$$

En portant les valeurs de a' , b' et c' tirées de (4) dans (3), il vient :

$$\frac{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}{d^2} - 2 \frac{a\alpha + b\beta + c\gamma}{d} - \varepsilon = 0 \quad (5)$$

Les coefficients α β γ peuvent être considérés comme les cosinus directeurs de la normale au plan réticulaire, et a , b , c , comme ceux de la normale à l'onde plane ψ_{abc}^0 , dont la longueur d'onde est :

$$\frac{1}{\lambda^2} = a^2 + b^2 + c^2.$$

Appelons θ l'angle des deux vecteurs $\vec{a}$ et $\vec{\alpha}$, la condition (5) s'écrit :

$$\lambda - 2 \delta \cos \theta = \varepsilon \delta^2 \lambda \quad (6)$$

C'est la condition de réflexion sélective de Bragg pour le premier ordre (on l'obtient rigoureusement si $\varepsilon = 0$). Les ordres supérieurs se trouveraient pour les plans $n\alpha$, $n\beta$, $n\gamma$.

Quand la condition de Bragg est approximativement réalisée, nous savons que l'on se trouve dans un cas de dégénérescence ; les conditions obtenues, dans ce cas, montrent qu'au voisinage d'un point déterminé par la condition (3), l'énergie subit une discontinuité très particulière.

Prenons par exemple les plans réticulaires $\alpha = \pm 1$, $\beta = 0$, $\gamma = 0$ et considérons l'énergie E comme une fonction de a ; nous aurons une courbe (fig. 5) qui présente en deux points $\left(\pm \frac{1}{2d} \right)$ une discontinuité d'énergie égale à $2P \pm 100$.

Examinons maintenant, quelles sont les ondes qui se trouvent affectées par ces anomalies dues à la réflexion de Bragg. Traçons le réseau réciproque du réseau donné : c'est un réseau cubique dont les points ont pour coordonnées

$\frac{\alpha}{d}, \frac{\beta}{d}, \frac{\gamma}{d}$; chacun des vecteurs allant de l'origine à l'un de ces points représente la normale au plan réticulaire, et sa longueur donne l'équidistance δ des plans [équation (4')]. Dans ce même système d'axes, un vecteur OP , de projections a, b, c , représente la normale à l'onde plane de De Broglie et sa longueur donne l'inverse de la longueur d'onde

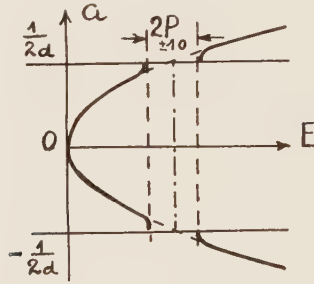


Fig. 5

correspondante. C'est donc l'extension en moments pour nos électrons, avec h comme unité :

$$a = \frac{p_x}{h} \quad b = \frac{p_y}{h} \quad c = \frac{p_z}{h} \quad (7)$$

Une onde ψ pourra donc donner une réflexion de Bragg, si l'extrémité du vecteur OP se trouve dans un plan normal à l'un des vecteurs du réseau réciproque, élevé au milieu de ce vecteur, les conditions (6) trouvées plus haut, s'écrivent :

$$\frac{2}{\lambda} \cos \theta - \frac{1}{\delta} = \varepsilon \delta \quad (8)$$

il est clair qu'elles sont satisfaites au voisinage des plans précédents, qui sont parallèles aux plans réticulaires. Il en résulte, que les ondes longues (auxquelles correspondent des vecteurs OP courts) se propagent sans anomalies ;

lorsque la longueur d'onde diminue, (OP croît), le nombre des cas anormaux augmente considérablement, de sorte que la proportion des ondes se propageant librement, sans subir de réflexion de Bragg, diminue très rapidement.

Ainsi, le rôle du réseau, dès qu'il commence à se manifester, est de séparer les ondes en séries de zones, limitées par des plans correspondant aux conditions de Bragg.

La figure 6 représente (cas de deux dimensions) les lignes sur lesquelles se produisent de telles discontinuités

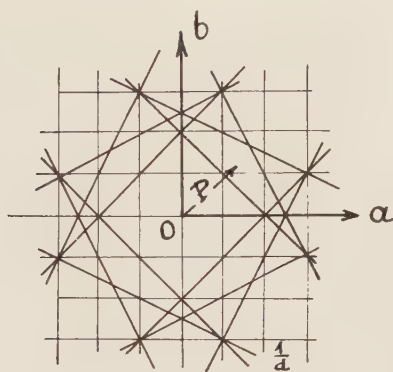


Fig. 6.

de l'énergie : ces lignes sont celles, pour lesquelles une condition de Bragg est satisfaite.

Elles limitent une succession de zones concentriques, ayant pour surface $\frac{1}{d^2}$ et comportant G^2 cellules ⁽¹⁾ d'extension en phase. La forme de ces zones est assez compliquée et les longueurs d'onde correspondant à la zone d'ordre p, sont voisines de :

$$\lambda_p = d \left(\frac{4\pi}{3p} \right)^{\frac{1}{2}}$$

⁽¹⁾ Grandeurs caractéristiques du réseau cyclique. L. Brillouin, *loc. cit.*, p. 380.

Le schéma d'absorption des rayons X va donc être le suivant (fig. 7) :

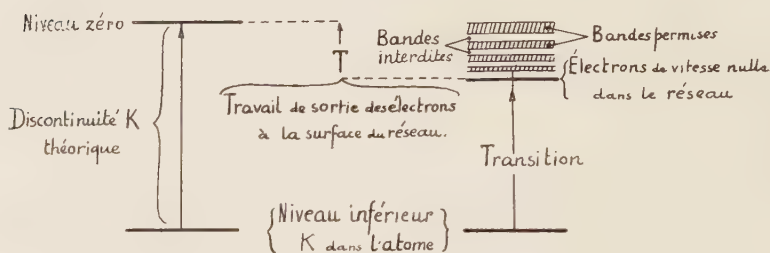


Fig 7.

La théorie de L. Brillouin avait donc nettement montré l'existence de discontinuités d'énergie pour les électrons « soi-disant libres » dans un réseau métallique, et la relation de ces discontinuités avec la réflexion des ondes ψ , par les plans cristallographiques.

L'application de cette théorie à l'interprétation des franges voisines de la discontinuité K (« structure fine » qui accompagne la discontinuité) des rayons X, est l'œuvre de R. de L. Kronig.

B. — *Théorie de R. de L. Kronig.*

Kronig a remarqué que l'absorption des rayons X par un métal, était liée à une transition du type suivant : un électron saute d'un niveau K, L... de l'atome à un niveau d'un genre nouveau, représentant un électron libre dans le réseau du métal. Pour ces niveaux d'arrivée, il faut tenir compte de la théorie de L. Brillouin, qui a démontré l'existence des bandes d'énergie interdites.

Kronig se place dans le cas d'électrons presque libres et suppose, réalisées, les conditions que nous avons adoptées au paragraphe précédent, c'est-à-dire, un potentiel à peu

près constant à l'intérieur du réseau ; les plans cristallo-graphiques ne se manifestant que par de petites variations de ce dernier.

Les études théoriques de Wigner, Leitz, Slater ⁽¹⁾ et Bethe ont montré, récemment, que ces conditions sont effectivement réalisées dans un grand nombre de métaux bons conducteurs.

L'étude de Kronig, conduite par des procédés différents de ceux de L. Brillouin, aboutit à des résultats identiques, et il retrouve, pour les ondes électroniques, la condition de la réflexion sélective de Bragg pour le système des plans réticulaires ($\alpha \beta \gamma$) ; l'espace a, b, c , précédemment envisagé, est encore caractérisé par une série de plans (α, β, γ), sur lesquels se produisent des discontinuités de l'énergie et qui permettent de définir les zones de Brillouin.

Dans le cristal, il existe **naturellement des électrons libres**, qui vont occuper une partie des niveaux ainsi définis ; l'énergie maxima $\bar{E}$ des niveaux occupés par ces électrons *libres*, sera donnée par la théorie des gaz dégénérés.

$$\bar{E} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3 N}{8 \pi V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (9)$$

où h est la constante de Planck et N le nombre d'électrons dans le volume considéré V .

Tous les niveaux d'énergie E *inférieurs* à $\bar{E}$ seront occupés par les électrons *libres*.

Lors de l'absorption d'un quantum X , l'électron expulsé du niveau K , par exemple, ne pourra que se loger sur un des niveaux d'énergie E *supérieur* à $\bar{E}$.

Reste à déterminer la valeur de $\bar{E}$; pour cela, il faut choisir la valeur à donner à N .

La théorie électronique des métaux enseigne, qu'il n'y faut faire entrer que le nombre des électrons *de valence* ;

(1) J. C. Slater, *Rev. of Modern Physics*, 6, 209, 1936.

seuls, les électrons extérieurs de l'atome peuvent être considérés, en effet, comme pratiquement libres, et comme participant à la conductibilité électrique du métal.

Il faut remarquer que Kronig ⁽¹⁾ introduit, dans la formule (9), le nombre total des électrons de l'atome, ce qui le conduit à une valeur beaucoup trop élevée de l'énergie limite $\bar{E}$ (voir p. 29).

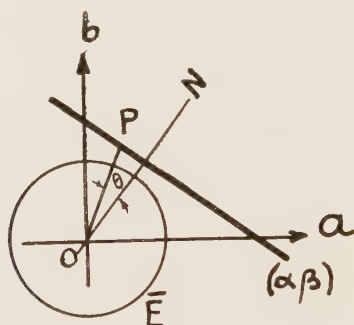


Fig. 8.

Le choix que nous avons fait de prendre pour N le nombre des électrons de valence, nous paraît meilleur ; en effet, l'expression usuelle (2) de l'énergie cinétique ne peut être employée que pour des électrons *libres*, en ne tenant pas compte du rôle (d'ailleurs négligeable) que jouent les électrons internes liés à l'atome.

On pourrait développer la théorie d'une autre façon, en tenant compte de l'ensemble des électrons qui entourent le noyau, mais on ne pourrait plus alors se contenter, pour l'expression de l'énergie, de la formule (2), pas plus, d'ailleurs, que de l'hypothèse d'un champ à peu près constant à l'intérieur du réseau métallique ; ces hypothèses n'ayant

(1) R. de L. Kronig, *Z. f. Physik*, 75, p. 206, 1932.

déjà qu'une validité limite, dans le cas d'électrons « soi-disant libres ».

Avant de développer les conséquences pratiques qui découlent de ces remarques, on peut examiner, d'un peu plus près, le rôle des plans de discontinuité $(\alpha \beta \gamma)$.

Prenons le cas simple de deux dimensions. Considérons un électron se dirigeant vers le plan $(\alpha \beta)$: la réflexion sélective de Bragg se produit pour toute direction d'incidence sur ce plan, mais au point de vue de l'absorption des rayons X, seuls, les électrons émis dans une direction normale au voisinage de la normale au plan de discontinuité $(\alpha \beta)$, jouent un rôle.

Soit alors OP , la direction d'un électron arraché et θ l'angle, supposé petit, qu'elle fait avec la normale ON ; à l'intersection de OP et de $(\alpha \beta)$, correspond l'énergie d'un électron libre déterminée par :

$$E_{ab}^0 = \frac{h^2}{2m} (a^2 + b^2) = \frac{h^2}{8m} \cdot \frac{1}{\cos^2 \theta} \cdot \frac{\alpha^2 + \beta^2}{d^2}$$

en tenant compte de la valeur de λ tirée de l'équation (6) qui, pour $\varepsilon = 0$, peut se mettre sous la forme :

$$2 \sqrt{a^2 + b^2} \cos \theta = \frac{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}}{d}.$$

Si le point d'intersection de OP avec $(\alpha \beta)$ se trouve à l'extérieur de la surface $\bar{E}$, E_{ab}^0 prend une valeur minima pour $\theta = 0$, c'est-à-dire, pour les électrons dont l'impulsion est normale à la surface de la discontinuité, et, en revenant au problème dans l'espace, l'énergie prend, dans ce cas, une valeur minima

$$E_{min} = \frac{h^2}{8m} \frac{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}{d^2} \quad (10).$$

Cela étant, Kronig a déterminé la variation du coefficient

μ en fonction de E , et montré qu'elle pouvait être représentée par une courbe ayant l'allure indiquée (fig. 9).

Le centre de la discontinuité se trouve au voisinage de $E_{\min.}$; d'autre part, la zone perturbée a une largeur $2\Delta = 2/P \propto \beta \gamma / \sqrt{}$. (Dans d'autres ouvrages, cette largeur est désignée par $2/V \propto \beta \gamma / \sqrt{}$).

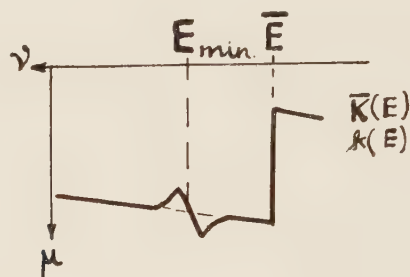


Fig 9.

La méthode qu'a employée Kronig pour parvenir à ces résultats est compliquée; aussi, sous la direction de M. L. Brillouin, avons-nous cherché un autre procédé; nous allons l'exposer au paragraphe qui suit.

§ 5. — Probabilité de passage des électrons dans les zones d'énergie perturbée et non perturbée.

Nous avons donné, au paragraphe précédent, la courbe représentant la variation du coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie. Cette courbe avait été obtenue par Kronig qui avait fait un certain nombre d'hypothèses: il admettait, par exemple, que la probabilité de passage ne se trouvait pas modifiée grandement par la perturbation due au plan ($\propto \beta \gamma$) dans le cas d'une incidence oblique très voisine de la normale.

Pour illustrer l'étude de la variation du coefficient d'absorption avec l'énergie, dans le cas d'une perturbation, nous avons, sur les conseils et avec l'aide de M. L. Brillouin, appliqué une autre méthode.

Le coefficient μ peut être considéré comme étant la probabilité de passage d'électrons d'un niveau K à un niveau énergétique compris entre E et $E + dE$.

Considérons alors l'extension en moments, c'est-à-dire, l'espace où les coordonnées sont les quantités de mouvements p_x, p_y, p_z ; nous allons chercher la probabilité de la transition, qui fait passer un électron expulsé de l'atome sur un niveau énergétique compris entre E et $E + dE$; cela s'obtient en cherchant le volume dans l'extension en moments, qui correspond à une énergie comprise entre E et $E + dE$.

Donnons un exemple dans le cas de deux dimensions, ce qui permet des représentations plus faciles. L'extension en moments se réduit à un plan $p_x p_y$, dont tous les éléments de surface égaux sont également probables; en l'absence de toute perturbation, l'énergie serait représentée par

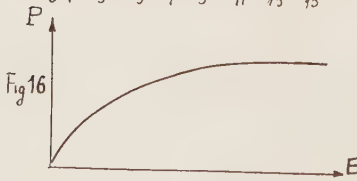
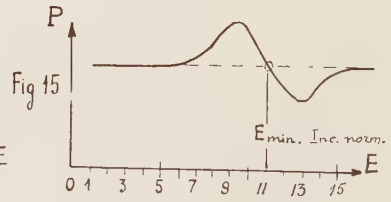
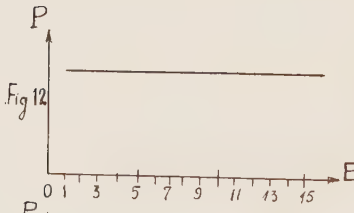
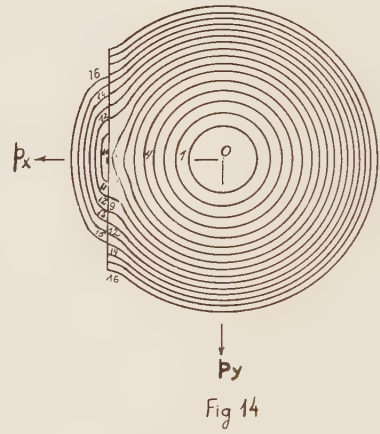
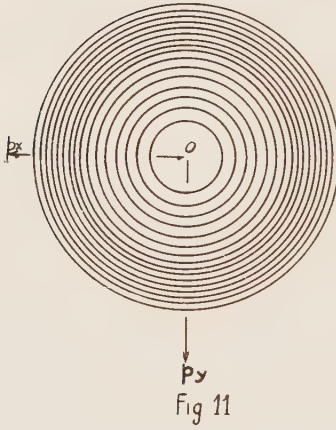
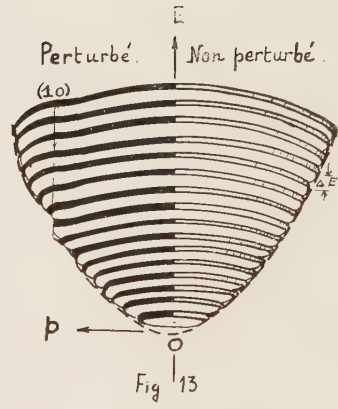
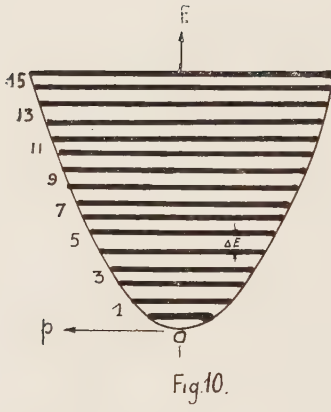
$$E = \frac{p^2}{2m} \text{ (où } p^2 = p_x^2 + p_y^2 \text{). Donc } dE = \frac{1}{m} p dp.$$

La condition, pour qu'une énergie soit comprise entre E et $E + dE$, correspond ainsi à une couronne circulaire de largeur dp ; sa surface ds est :

$$ds = 2 \pi p dp = 2 \pi m dE$$

A tout intervalle d'énergie dE correspond ainsi une probabilité égale à ds .

Les figures 10 et 11 montrent la courbe parabolique de la variation de E en fonction de p , et une série de cercles concentriques, correspondant à des intervalles ΔE constants et à des surfaces ΔS constantes. Dans le cas où il n'y a pas de perturbation, la probabilité étudiée en fonction



de E est *constante*, et peut être représentée par une droite (fig. 12).

Dès que les perturbations apparaissent, le coefficient de probabilité change, en raison des variations qui s'introduisent dans la mesure des surfaces initialement équivalentes. On obtient alors une courbe ayant l'allure indiquée sur la figure 15.

Considérons, en effet, la courbe (10) dans le cas d'une perturbation : elle a l'aspect que donne la figure 13 ; à gauche de OE , nous aurons une discontinuité due au plan (1,0), donc, un **état perturbé**, et à droite une parabole qui caractérise l'état *non perturbé*. Menons des plans normaux à la droite OE , séparés par une même distance ΔE (à une échelle arbitraire, nous avons tracé 16 plans) (fig. 13) ; représentons dans le plan $p_x p_y$ les aires ainsi découpées (fig. 14). Nous voyons qu'à droite de op_y , n'existent que des **surfaces concentriques**, tandis qu'à gauche de op_y , elles ont une **autre forme** ; les différences entre les surfaces 0-1, 1-2, 2-3, etc... représentent les variations de la probabilité de passage et l'on obtient la figure 15.

Dans le cas de trois dimensions, nous aurons un accroissement de volume $d\tau = dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z = 4 \pi p^2 dp$; en remplaçant p par sa valeur, il vient :

$$d\tau = 4 \pi \sqrt{\frac{2E}{m}} dE$$

En l'absence de perturbation, la probabilité sera représentée par une courbe d'allure parabolique (fig. 16). Si l'on envisage le cas d'une perturbation, on a une courbe d'aspect différent (fig. 17).

§ 6. — Signification des « maxima »
et des « minima isolés »
dans la courbe microphotométrique
de la discontinuité K ⁽¹⁾.

Nous avons vu que chaque surface de discontinuité ($\alpha\beta\gamma$) provoque une irrégularité dans l'absorption, si elle se trouve en dehors de la surface $\bar{E}$ et si, en outre, on a $/P\alpha\beta\gamma/\neq 0$. Il reste à établir la relation, entre les résultats de l'étude expérimentale des franges voisines de la discontinuité K et la théorie exposée.

Pour raison de commodité, on exprime les distances des « minima » et des « maxima isolés » à partir du bord principal de la bande d'absorption K, distances qui peuvent s'exprimer dans l'échelle des fréquences ν , ou se traduire en volts $\left(\text{par la formule } \frac{V}{300} = \frac{h\nu}{e} \right)$ ⁽²⁾.

Mais, pour la confrontation des résultats avec la théorie, il nous faut rapporter les niveaux énergétiques des franges au niveau E_0 des électrons libres au repos dans le cristal. Nous avons besoin pour cela de connaître la distance qui sépare le niveau E_0 du niveau énergétique relatif à la bande d'absorption principale. On y parvient, grâce aux données expérimentales suivantes :

a) les mesures sur la réflexion électronique permettant de déterminer la différence V_0 volts, entre le potentiel moyen dans le cristal et le potentiel de l'espace extérieur.

b) On connaît le potentiel de Richardson φ^{volts} de l'effet photo-électrique.

⁽¹⁾ R. de L. Kronig, *Z. f. Physik*, 75, 205, 1932.

⁽²⁾ **Remarque** : Les **minima** du coefficient d'absorption correspondent aux **maxima** dans la courbe microphotométrique. Voir Coster et Veldkamp, *Z. f. Physik*, 70, 306, 1931.

La différence des deux grandeurs $(V_0 - \varphi)^{\text{volts}}$ est l'intervalle qui sépare le niveau E_0 et le potentiel correspondant à la bande principale d'absorption K.

On doit l'additionner aux distances des franges mesurées en volts, à partir du bord principal.

Nous n'avons pas pris en considération le changement d'énergie des électrons qui provient de leur action mutuelle. Nous avons, de même, négligé les modifications des constantes de la maille dues au mouvement des noyaux atomiques, en fonction de l'agitation thermique. Ces deux causes arrondissent et élargissent les « collines » et les « vallons », que chaque plan $(\alpha\beta\gamma)$ de discontinuité provoque dans le tracé de la courbe d'absorption.

La largeur de l'irrégularité provoquée par ces plans est, nous l'avons vu, d'environ $2/P_{\alpha\beta\gamma}$. Il peut arriver, d'ailleurs, que les grandeurs $2/P_{\alpha\beta\gamma}$ soient nulles pour certains plans réticulaires, en raison des propriétés de symétrie du cristal.

§ 7. — Remarque relative à la formule (9).

Nous avons démontré que, dans l'équation (9), il ne faut compter que les électrons de *valence*, et non le *nombre total* des électrons que contient l'atome considéré.

Prenons tout d'abord le cuivre métallique. On sait qu'il est considéré comme monovalent ; donc, dans la formule (9) N sera égal à 1. Le cuivre cristallise dans le système cubique (cubes à faces centrées) d'arête $a = 3,601 \text{ \AA}$. Son volume atomique est $v = \frac{a^3}{4}$. Le calcul montre que l'on a :

$$\overline{E}_{Cu.} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi v} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3.1}{8\pi \frac{3,601^3}{4}} \right)^{\frac{2}{3}} = 7,03 \text{ volts}$$

(d'après Kronig 67 volts).

Calculons les positions énergétiques des « minima isolés » d'après l'équation (10) ; elles sont données au tableau 1.

TABLEAU 1.

$\alpha \beta \gamma$	Cuivre				Fer				
	(111)	(200)	(220)	(311)	(110)	(200)	(211)	(220)	(310)
E_{min}	8 ^v 68	11 ^v 58	23 ^v 16	31 ^v 74	9 ^v 17	18 ^v 35	27 ^v 52	36 ^v 69	45 ^v 87

Nous constatons que $\bar{\mathbf{E}}_{\text{Cu}}$ coupe la zone de Brillouin $\{111\}$ parce que cette zone possède une largeur $2/\mathbf{P}_{\alpha\beta\gamma}$ (voir p. 24). La première frange a été observée⁽¹⁾ à 8^v35 du bord principal K du spectre d'absorption du cuivre. Pour déterminer de combien est éloigné le bord principal K du niveau zéro, nous avons procédé comme il suit : la zone $\{111\}$ étant partiellement occupée par les électrons *libres* (de valence), il ne nous restait donc que les franges dues aux plans (200) et (220), les plus proches de la discontinuité K. Nous avons pris la distance moyenne de ces deux franges $\frac{11,58 + 23,16}{2} = 17^v37$ (on ne peut les séparer avec notre spectrographe); par suite, le bord principal s'est trouvé éloigné du niveau zéro de $17,37 - 8,35 = 9^v02$. Or, Veldkamp a évalué cette distance à 10^v. L'accord est satisfaisant.

Passons au fer métallique. Le fer cristallise dans le système cubique (cubes centrés) d'arête $a = 2,86 \text{ \AA}$. Sa valence est égale à 2 et son volume atomique $v = \frac{a^3}{2}$; donc, $\mathbf{E}_{\text{Fe}}$ = 11^v2 (d'après Kronig 62 volts).

Nous constatons du tableau 1, que la zone $\{110\}$ est entièrement occupée par $\mathbf{E}_{\text{Fe}}$. L'étude du spectre d'absorp-

(1) Voir le tableau 9.

tion du fer montre que la première frange α' est à $7^{\vee}01$ du bord principal K, d'où il s'ensuit, que le bord K est éloigné du niveau zéro de $18,35 - 7,01 = 11^{\vee}34$ (selon Veldkamp on a $10^{\vee}$).

De ces données, on peut conclure que le bord principal K du fer n'est pas influencé par la première frange. Cette remarque est d'importance ; car, nous avons constaté que la bande K du fer est déplacée vers les *grandes* longueurs d'onde de $1^{\vee}34$, sous l'action des basses températures.

CHAPITRE DEUXIÈME

I. — PARTIE TECHNIQUE.

§ 8. — Spectrographes.

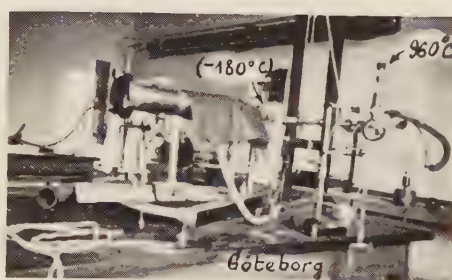
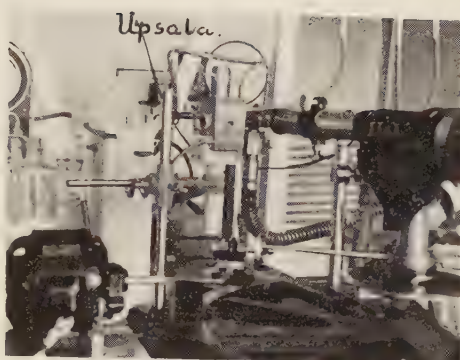
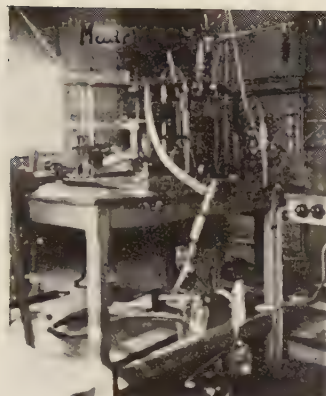
Le milieu dans lequel est plongé le spectrographe, absorbe notablement les rayons X, surtout pour des longueurs d'onde supérieures à 1,5 Å. Par exemple, le tableau 2 donne les valeurs de I_x correspondant à différents λ pour un spectrographe, dont la distance, « fente-cristal-plaque », est de 30 cm. d'air.

TABEAU 2.

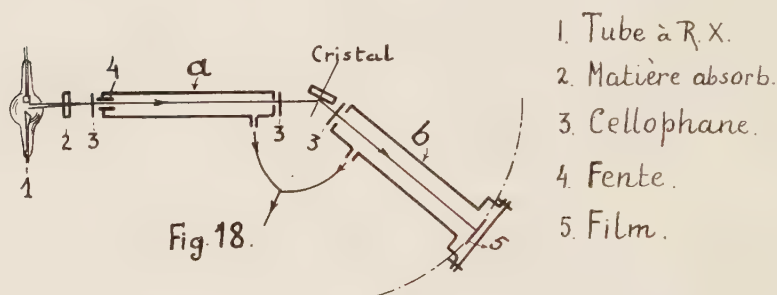
Mo $K\alpha_1$	0,71 Å	$I_{33} = 0,9 I_0$
Cu $K\alpha_1$	1,54 Å	$I_{30} = 0,3 I_0$

Donc, avec un spectrographe de grande dispersion, il faut travailler dans le vide ou bien réaliser un spectrographe spécial. Nous avons construit trois spectrographes, lors de nos essais : l'un à Madrid, l'autre à Göteborg, le troisième à Upsala.

La figure 18 donne le schéma de ces spectrographes : *a* et *b* sont deux tubes reliés à une pompe à vide ; leurs extrémités sont obturées par des feuilles de cellophane ; de plus, à l'extrémité du tube *a*, est disposée une fente ; une plaque photographique clôt le tube *b*.



Entre ces deux tubes, nous plaçons le cristal qui permet d'analyser le rayonnement ; son mouvement est assuré par un moteur électrique faisant 3.000 t. par minute, couplé, à l'aide d'une tige flexible, à un système d'engrenages qui réduit le nombre de tours à 40. Le va-et-vient du cristal est assuré par un « excentrique », à l'aide duquel on peut faire varier l'angle d'oscillation de 0° jusqu'au 3°



(nous avons renoncé à employer des cames, car nous avons constaté que le mouvement pour des petits angles de l'ordre de $\frac{1^{\circ}}{4}$ est défectueux).

En outre, ce dispositif présente l'avantage de permettre d'obtenir les variations angulaires nécessaires à l'étalonnage du spectre d'absorption, sans grand dérangement.

§ 9. — Spectres d'absorption K.

On peut obtenir un spectre d'absorption K de deux façons différentes :

I. — La substance absorbante est placée sur le trajet d'un rayonnement complexe émis par un tube à rayons X. Le faisceau de rayons X, ayant subi l'absorption, est enregistré sur une plaque photographique par la méthode du

cristal tournant. Nos pellicules absorbantes ont été préparées de manières diverses :

a) Pour un *métal pur*, nous avons utilisé, tantôt une feuille très mince obtenue par laminage, tantôt un mince dépôt obtenu par électrolyse.

b) *Substances non métalliques* :

1° On peut pulvériser la matière à étudier, puis frotter du papier de soie avec cette poudre (Méthode de Lindh).

2° On peut aussi mélanger la poudre très fine à une solution de nitro-cellulose dans l'acétate d'amyle, ce qui permet d'obtenir des pellicules très uniformes (Méthode d'Owen). Nous examinerons, ultérieurement, les conditions d'épaisseur optima de la pellicule absorbante (voir p. 41).

La préparation d'une lame d'épaisseur optimum, pour les éléments légers, est toujours une opération très délicate, surtout dans le cas des métaux alcalins.

Pour étudier les composés chimiques du fer et du cuivre, nous avons employé les lames taillées dans des composés naturels de ces éléments. Elles ont été préparées au laboratoire du professeur Backlund, de l'Institut de Géologie et de Minéralogie d'Upsala. La taille ne s'est d'ailleurs pas faite sans difficultés (On n'obtient souvent qu'une surface de l'ordre de 1-2 mm. carrés). Nous avons choisi, comme support de ces lames taillées la cellophane ($15\ \mu$) et des lames de verre de 5-6 μ .

II. — Dans un deuxième mode d'opération, le cristal est employé simultanément, comme réflecteur et absorbant. Ceci est surtout applicable aux cristaux ayant une bonne face. Le défaut de la méthode consiste en ce que la dispersion est fonction du paramètre de la maille. Les mono-

cristaux métalliques pourront certainement être employés avec succès.

§ 10. — Mesures sur les spectres d'absorption K.

A. **Enregistrement.** — Les spectres obtenus sont enregistrés au microphotomètre. On effectue l'étalonnage du cliché, en choisissant comme repères, deux raies du spectre d'émission, entre lesquelles se place la discontinuité K considérée.

B. **Pointage.** — Siegbahn ⁽¹⁾ fait la remarque suivante : « les mesures effectuées sur les spectres d'absorption par

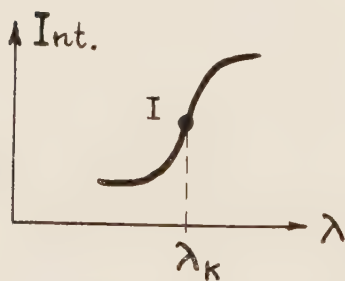


Fig. 19.

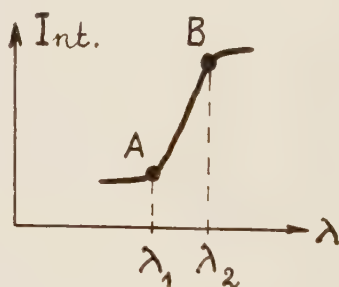


Fig. 20

différents auteurs, montrent un certain caractère arbitraire ». Il faut définir comment on mesure la valeur de la longueur d'onde correspondant à la discontinuité K.

Il y a plusieurs méthodes :

1° Lindh et Stelling mesurent λ au point d'inflexion, sans indication d'un procédé de détermination précise de sa position (fig. 19).

⁽¹⁾ M. Siegbahn, *Spectroskopie der Röntgenstrahlen*. 2 Aufl., p. 279. § 30.

2° Ayama Kimura et Nishina mesurent les deux extrémités de la courbe d'absorption et prennent la moyenne (fig. 20).

Siegbahn ⁽¹⁾ remarque que les mesures, ainsi obtenues, ne sont pas comparables avec celles de Lindh et de Stelling.

3° Pour mettre en évidence la position du point d'inflexion sur la courbe d'absorption, nous avons appliqué la méthode classique graphique, qui permet de déterminer la position du point d'inflexion.

II. — PARTIE EXPÉRIMENTALE.

§ 11. — Préparation des lames minces de cuivre.

Les premiers essais sur la formation des dépôts électrolytiques du fer que nous avons faits, ont été exécutés à Paris en collaboration avec M. le directeur G. Aimot (1935).

Les essais systématiques ⁽²⁾ de cuivrage sous une faible épaisseur, peuvent se diviser en deux parties :

1° choix d'un support convenable ;

2° formation d'une pellicule homogène de cuivre de 4 à 10. 10⁻⁴ cm. d'épaisseur.

Les recherches relatives au choix du support, furent effectuées avec un bain électrolytique, dont la composition était la suivante ⁽³⁾ :

Eau distillée 1.000 cc., CuSO₄ 250 gr. (Kahlbaum), H₂SO₄ 7 gr. 5 (d = 1,84 Kahlbaum) et alcool 10 gr.

Ce bain fut employé à la température ambiante, avec une anode en cuivre électrolytique (Kahlbaum). Les résultats

⁽¹⁾ Siegbahn, *loc. cit.*

⁽²⁾ Au Laboratoire des rayons X de l'Institut National de Physique et Chimie à Madrid.

⁽³⁾ *Pfanhauser Galvanotechnique*, p. 659. Traduction espagn. par le professeur J. Palacios.

de nos observations se trouvent rassemblés dans le tableau 3.

TABLEAU 3.

N ^{os} d'essais	Supports	Densité du courant au dmq	Volts	Observations
1	Graphite	3 A	4,05	Dépôt cassant non uniforme.
2	Zn	id.	2,20	» granuleux non homogène.
3	Al	id.	2,35	» brillant, adhérent.
4	Pb	id.	2,45	» mat, adhérent.
5	Sn	id.	2,50	» mat, adhérent.
6	Fe non poli	id.	2,20	» cassant non uniforme.
7	Fe poli	id.	2,30	» uniforme non adhérent.

Nous avons constaté que le fer poli est un bon support pour la formation du dépôt électrolytique, mais que la pellicule formée était peu solide.

La densité de courant dans l'électrolyse est fixée par le voltage et la résistance du bain électrolytique ; le voltage ne doit varier que dans des limites restreintes, c'est donc par la résistance du bain qu'il faut agir. On arrive à un résultat convenable par addition d'un acide fort, amenant beaucoup d'ions H^+ .

Nous avons fait quelques essais en suivant les indications du tableau 4, dû à Pfanhauser.

TABLEAU 4.

N ^{os} d'essais	Densité du courant au dmq	Bain	Observations
8	0,2 A	Voir plus	Dépôt cassant.
9	0,4 A	haut	id.
10	0,8 A	+ 2 %	Dépôt bon.
11	1,2 A	H_2SO_4 (d = 1,84)	» très bon.
12	4,0 A		» parfait.

Ayant déterminé les conditions optima de la formation des dépôts électrolytiques du cuivre, nous avons préparé trois supports parfaitement polis. Le tableau 5 indique les résultats de ces essais.

TABLEAU 5.

N ^{os} d'essais	Supports	Densité du courant au dmq	Volts	Temps d'électrolyse en secondes	Tours d'agitateur par min	Epaisseur en cm	Observations
13	Cu	3 A.	2,45	460	80	2.10^{-4}	Dépôt parfait, s'attache parfois.
14	Fe	id.	2,30	650	90	2.510^{-4}	
15	Fe	id.	2,40	250	180	9.10^{-4}	Dépôt bon, mais le support est altéré par le bain.
16	Fe	id.	2,50	160	160	5.10^{-4}	
17	Ni	id.	2,40	420	90	6.10^{-4}	Dépôt parfait ; le support reste inaltéré par le bain.
18	Ni	id.	2,45	450	90	7.10^{-4}	
19	Ni	id.	2,50	500	90	8.10^{-4}	

L'étude de la répartition des intensités le long des anneaux de diffraction des rayons X produits par les lames de cuivre ainsi formées, a démontré que les particules cristallines y sont orientées absolument au hasard ; les lames ont une isotropie statistique ⁽¹⁾, conséquence de l'incoordination complète de l'orientation des cristallites qui les constituent.

§ 12. — Netteté des spectres d'absorption K.

La netteté du spectre correspondant à la discontinuité K aussi bien que celle des franges qui l'accompagnent, dé-

⁽¹⁾ Ch. Mauguin, *La Structure des cristaux*, p. 146, 1924. Presses universitaires. Paris.

pendent essentiellement des propriétés de la matière absorbante et de son épaisseur.

L'épaisseur optima de la lame absorbante peut être déterminée, soit expérimentalement ⁽¹⁾, soit par des considérations théoriques ⁽²⁾.

Principe de la méthode. — Supposons que, dans le rayonnement complexe émis par un tube à rayons X, nous ayons isolé deux radiations monochromatiques, dont les longueurs d'ondes respectives λ_1 et λ_2 soient très voisines de λ_K , et telles, que l'on ait :

$$\lambda_1 < \lambda_K < \lambda_2$$

On peut définir, pour chaque radiation monochromatique, un coefficient exponentiel d'absorption μ par relation $I_1 = I_0 e^{-\mu_1 d}$ pour la radiation de longueur d'onde λ_1 et $I_2 = I_0 e^{-\mu_2 d}$ pour la radiation de longueur d'onde λ_2 .

Dans ces conditions, le contraste du spectre d'absorption K sera exprimé par la relation :

$$c = I_1 - I_2 = I_0 (e^{-\mu_1 d} - e^{-\mu_2 d})$$

Pour que l'on ait un contraste maximum, il faut :

$$\frac{\partial c}{\partial d} = 0,$$

ce qui donne :

$$-\mu_1 e^{-\mu_1 d} + \mu_2 e^{-\mu_2 d} = 0,$$

d'où :

$$d = \frac{\log_e \mu_1 - \log_e \mu_2}{\mu_1 - \mu_2} \quad (11)$$

⁽¹⁾ A. Lindh, *Z. f. Physik*, 63, 406, 1930.

⁽²⁾ Arne Sandström, *Z. f. Physik*, 65, 636, 1930.

Palacios et Velasco, *Ann. Soc. Español. de Física y Química*, 29, 126, 1931.

Cette équation précise l'épaisseur optima pour la discontinuité K.

L'étude de la fonction $\frac{c}{I_0} = f(d)$ a permis à Palacios et à Velasco de déterminer quelques épaisseurs optima. (Cu : $8,5 \cdot 10^{-4}$ cm., Fe : $7 \cdot 10^{-4}$ cm., etc.).

§ 13. — Netteté des franges.

Nos essais, en juin 1936, à Madrid, ont montré qu'il est nécessaire de modifier l'équation (11) pour avoir un contraste maximum pour les franges qui accompagnent la discontinuité K ; ceci fut fait par J. Palacios.

A partir de l'équation fondamentale $I_x = I_0 e^{-\mu x}$, il détermine la variation d'intensité comme il suit :

$$\Delta I_x = \Delta \mu \cdot x \cdot I_0 e^{-\mu x}$$

Dans ce cas, le contraste maximum sera déterminé par :

$$\frac{\partial(\Delta I)}{\partial x} = 0,$$

c'est-à-dire

$$\Delta \mu I_0 e^{-\mu x} + \Delta \mu x I_0 (-\mu) e^{-\mu x} = 0 ;$$

ou bien $1 - x\mu = 0$; donc, l'épaisseur optima pour les franges

sera donnée par $x = \frac{1}{\mu}$ et non par l'équation (11), comme certains auteurs l'indiquent.

§ 14. — Temps d'exposition optimum.

Parmi les questions qui se posent dans l'étude des spectres d'absorption K, celle du temps d'exposition optimum est la plus importante, parce que le succès du microphotométrage dépend beaucoup de l'aspect du spectre d'absorption obtenu.

Palacios employait la méthode suivante : il admettait que le noircissement d'une raie d'interférence était définie par :

$$s_r = k (I_r + I_f)t$$

et le noircissement du fond continu de la raie par :

$$s_f = k I_f t.$$

où I_r est l'énergie correspondante à une raie,

I_f est l'énergie correspondante au fond continu,

t est le temps d'exposition.

(on admet que I_r et I_f sont suffisamment petits, pour qu'il y ait proportionnalité entre le noircissement et l'intensité des rayons X).

Pour déterminer quantitativement un noircissement, il faut effectuer une mesure à l'aide des microphotomètres construits par Siegbahn, Moll et autres. On obtient des déviations du galvanomètre :

D_o liée à la transparence du film.

D_r liée à la raie,

D_f liée au fond continu.

On entend par noircissement s , le logarithme décimal du quotient des deux déviations D_o et D_r , ou bien D_o et D_f ; on a :

$$s_r = \text{Log}_{10} \frac{D_o}{D_r} \text{ pour la raie,}$$

$$s_f = \text{Log}_{10} \frac{D_o}{D_f} \text{ pour le fond continu.}$$

L'étude du contraste montre que le temps d'exposition *optimum* et le temps expérimental t sont liés par la relation

$$t_{\text{optim.}} = t \frac{1}{s_r - s_f} \cdot \text{Log}_{10} \frac{s_r}{s_f}.$$

Dans cette expression figurent les paramètres s_r et s_f correspondant au temps d'exposition t .

Une autre question se posait alors : quelle est la valeur du noircissement des franges voisines de la discontinuité K ?

Nos observations sur les spectres d'absorption K ont conduit aux considérations suivantes ⁽¹⁾ : on suppose que la déviation du galvanomètre (du microphotomètre) due à une frange est **D_{fr}** ; celle due à la transparence du film est **D_o**, de sorte que le noircissement de la frange serait :

$$\tau = \text{Log}_{10} \frac{D_o}{D_{fr}} \quad \text{d'où} \quad D_{fr} = D_o e^{-\frac{\tau}{m}}$$

Les petites déviations de **D_{fr}** seront définies par

$$\Delta D_{fr} = -\frac{\Delta \tau}{m} D_o e^{-\frac{\tau}{m}}$$

Dans ces conditions, le contraste maximum serait donné par :

$$\frac{\partial(\Delta D_{fr})}{\partial \tau} = 0,$$

d'où

$$\tau = m = \text{Log}_{10} e = \mathbf{0,43}.$$

On sait, par expérience, qu'un léger voile accompagne les spectres ; donc, la limite des franges, vers les courtes longueurs d'onde sur une plaque photographique, sera déterminée par la valeur du voile qui oscille entre $s = 0,1$ et $s = 0,2$.

§ 15. — Pellicule de fer à haute température.

Hanawalt ⁽²⁾ a étudié l'influence de la haute température sur l'aspect des franges qui accompagnent la discontinuité K du fer. Ses recherches, effectuées dans le domaine

⁽¹⁾ Je remercie M. le professeur J. Palacios de son aide efficace dans cette étude.

⁽²⁾ Hanawalt, *Z. f. Physik*, 70, 293, 1931.

thermique de 20°C à 860°C, ont conduit aux conclusions suivantes : la position de la bande d'absorption K est indépendante de la température ; le décroissance de la netteté des franges apparaît comme une fonction de la température, surtout pour les franges qui se trouvent éloignées du bord principal K ; le phénomène est réversible, c'est-à-dire qu'au fur et à mesure que la température de la pellicule de fer diminue, la netteté des franges augmente pour y acquérir son intensité normale à 20°C (fig. 21).

Des essais avec le nickel à haute température, ont permis

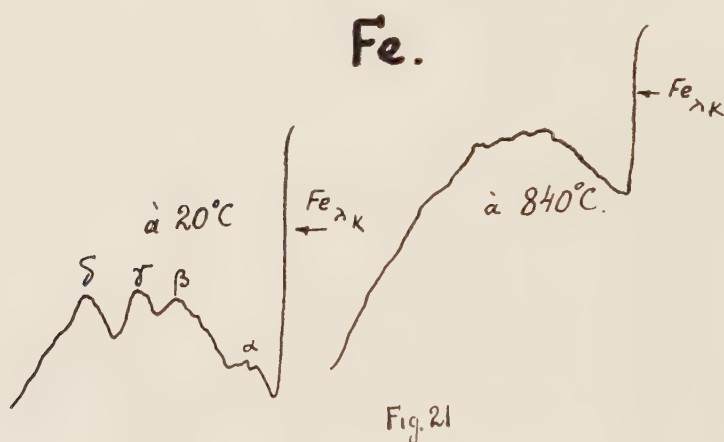


Fig. 21

à Veldkamp ⁽¹⁾ d'affirmer, qu'on ne peut attribuer la disparition des franges au fait qu'on dépasse le point de Curie (le point de Curie du nickel est d'environ 370°C, de sorte qu'on peut facilement le dépasser). Comme dans le cas du fer, la netteté des franges du nickel diminue au fur et à mesure que la température s'élève ; les « minima isolés », éloignés du bord principal K, s'aplatissent de plus en plus (fig. 22).

Nos essais avec le fer porté à 960°-970° C ont été réa-

(1) J. Veldkamp, *loc. cit.*

Ni

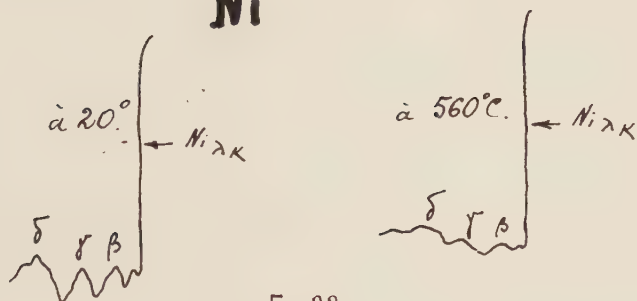


Fig. 22

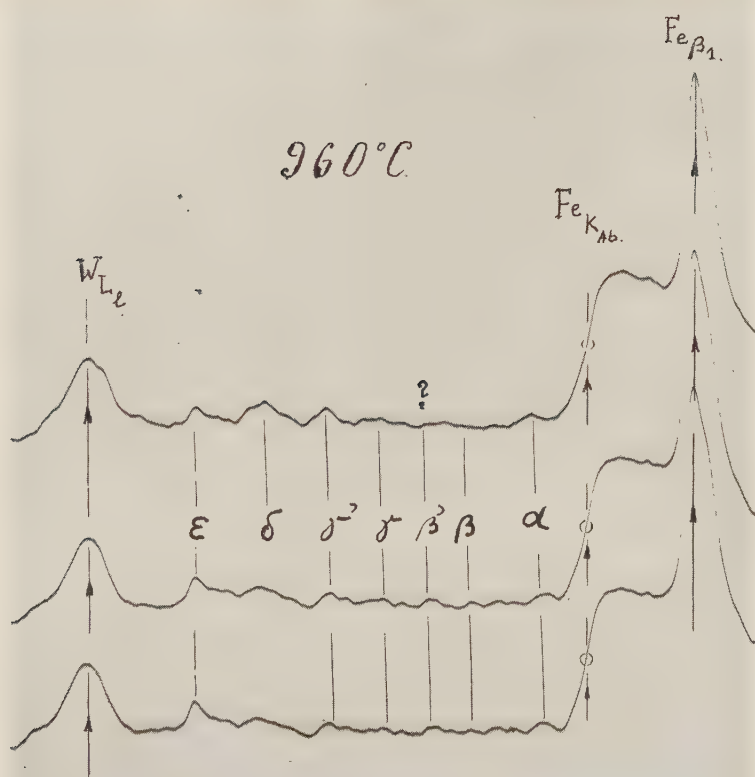


Fig. 23.

lisés au laboratoire du professeur A. Lindh, à l'Institut de Chalmers (Suède). Une mince feuille de fer ($5,5 \cdot 10^{-4}$ cm.) était chauffée dans un vide permanent, assuré par une pompe moléculaire de Siegbahn. La température de la feuille était contrôlée à l'aide d'un pyromètre. Nous avons constaté, que les franges existent à 960° - 970° C avec une très faible intensité (fig. 23), que la bande principale K accuse un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes ($+ 0,34$ u. x., soit $-1,34$ volts), et que la répartition des « minima isolés » (maxima sur la courbe microphotométrique) correspond assez bien au fer- γ , dont l'édifice cristallin est analogue à celui du cuivre à 20° C. Les résultats sont consignés dans le tableau 6 et leur interprétation sera donnée à la page 61.

TABLEAU 6.

Métal	λ_K	α	β	$\beta' ?$	γ	γ'	$\bar{\alpha}$	ε	Observations
Fe- γ	1740,47	1733,15	1724,34	1719,04	1713,22	1706,31	1697,91	1688,8	en U. X.
	0	7,32	16,15	21,43	27,25	34,16	42,56	51,67	Δ en U. X.
	0	29,92	63,41	88,40	112,97	141,85	177,83	217,07	Δ en volts
Cu à 20° C	0	32,66	60,67	(82,97 à -180°)	116,87	129,75 137,22 à -180°	177,91	216,09	Δ en volts

§ 16. — Basses températures.

Les premiers essais à ce sujet datent de juin 1936, époque à laquelle nous avons construit, à Madrid, un appareil simple pour les essais préliminaires. La réalisation pratique en a été achevée au laboratoire du professeur A. Lindh.

Le problème de la « transmission » du froid à la lame étudiée, présente quelques difficultés. Il faut :

- 1° assurer la « transmission » la plus parfaite du froid à la pellicule métallique ;
- 2° amener à un minimum raisonnable, les variations des basses températures dans la lame étudiée ;
- 3° éviter tout affaiblissement des rayons X dans le parcours du tube à la plaque photographique ;
- 4° soustraire la fente du spectrographe, le cristal et la plaque photographique, à l'action du froid.

Pour assurer la bonne transmission du froid, nous avons choisi une tige de cuivre rouge, dont une extrémité était plongée dans le liquide porté à la température de -70°C (-70°C et -180°C) ; à l'autre extrémité, nous avons fixé l'échantillon et un cylindre « protecteur » en ébonite, comportant, comme isolants, du coton et de l'amiante ; au lieu de la couche isolante coton-amiante, il aurait été préférable de prendre de la soie).

Un vide partiel et l'emploi de deux fenêtres de cellophane pour le cylindre, permettaient de réduire au minimum l'affaiblissement du faisceau de rayons X ; mais, à des températures de l'ordre de -100°C , les fenêtres de cellophane sont peu résistantes (la baudruche serait peut-être préférable pour cet usage). La température était contrôlée à l'aide d'un thermo-couple.

Les résultats sont consignés dans les tableaux 7 et 8.

De l'étude à basses températures, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° le niveau énergétique des électrons K n'est pas sensiblement influencé par l'abaissement de la température. Dans le cas du fer, les variations des λ_K à 20°C et λ_K à -180°C sont de l'ordre de $1\text{v}4$; on peut penser que cette valeur se rapproche de la réalité (voir p. 31). Pour le cuivre, on constate un déplacement de l'ordre $1\text{v}0$;

2° Les plans réticulaires deviennent plus parfaits par suite de la diminution de l'agitation thermique, ce qui se

traduit expérimentalement, par une augmentation d'intensité des courbes microphotométriques à basses températures (fig. 25) ; ainsi la théorie de Debye et Waller, relative au pouvoir réflecteur des plans réticulaires pour les rayons X, se confirme ici pour les ondes électroniques ;

3° la lame mince du cuivre change sa couleur à -180°C : elle devient rouge-sang.

TABLEAU 7.

Fe	à 20°C		à -180°C		Cu	à 20°C		à -180°C	
	$\Delta\lambda$ en U. X.	ΔV volts	$\Delta\lambda$ en U. X.	ΔV volts		$\Delta\lambda$ en U. X.	ΔV volts	$\Delta\lambda$ en U. X.	ΔV volts
A	4,61	17,72	4,14	15,23	A	2,73	17,19	3,03	19,94
α	5,52	23,73	5,53	22,49	α	5,00	32,66	5,09	33,24
B	11,43	47,36			B	6,40	41,84	6,74	44,11
β	13,34	54,83			β	9,26	60,67	9,35	61,17
β'	16,44	67,69	16,56	68,09	β'			12,69	82,97
C	18,05	74,32	18,67	76,89	C	13,06	85,82	13,50	84,45
γ	22,77	94,11	22,92	94,65	γ	17,73	116,87	18,42	121,50
D	24,94	103,12	25,53	105,39	γ'	19,65	129,75	20,79	137,22
δ	29,51	121,36	30,56	126,76	D	23,37	154,70	23,23	153,76
ε	33,96	141,28	34,05	141,54	δ	26,82	177,91	26,46	175,98
E	41,25	176,60	41,91	175,06	E	30,10	198,15	30,17	200,26
ζ	45,52	190,62	46,88	196,38	ε	32,43	216,09	32,54	216,84
					F	35,30	235,11	35,20	235,06
					ζ	38,50	257,71	38,60	258,47
					ζ'	44,15	296,83	42,22	283,41
					I	46,23	311,36	48,16	324,72
					η	48,39	326,32	49,64	335,09

TABLEAU 8.

Elément	λ_K à 20°C	λ_K à -70°C	λ_K à -180°C	λ_K 20 —	λ_K — 180°
Cu	1377,60 U. X.	1377,63? U. X.	1377,74 U. X.	0,14 U. X.	0,95 v.
Fe	1740,13 U. X.	U. X.	1740,47 U. X.	0,34 U. X.	1,34 v.

§ 17. — Action de laminage.
sur les intensités des franges voisines
de la discontinuité K.

Les diverses méthodes de traitement métallurgique des métaux ont pour effet de faire apparaître les orientations privilégiées des cristallites, connues sous le nom de *textures*. Ce phénomène se traduit par un mode particulier de distribution des intensités sur les anneaux de Debye et Scherrer.

Nous avons fait des essais qualitatifs avec des lames de cuivre *laminées* et des lames « *isotropes* ». On constate, sur les courbes microphotométriques (fig. 26), qu'il y a une différence dans les intensités des « minima isolés » α , β et γ , selon qu'on opère avec des lames *laminées* ou des lames « *isotropes* ».

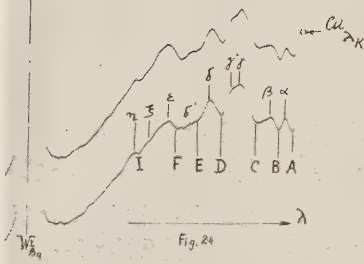
REMARQUE I.

Le tableau 9 indique les résultats d'observations relatives aux métaux. Ces observations ont été faites à l'aide d'un spectrographe construit à Upsala. La fente du spectrographe était de $49\ \mu$ et le rayon de 422 mm. On a remarqué que le Cu et le Fe métalliques accusaient l'apparition d'un « minima isolé » α' , proche de la bande K, qui échappe à l'observation avec un spectrographe ayant une fente de l'ordre de $100\text{--}110\ \mu$. Nous n'avons signalé que les « minima isolés », parce que ces mesures sont effectuées au comparateur et non pas au microphotomètre, sauf pour le Ga.

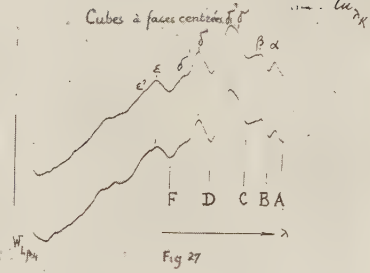
REMARQUE II.

La bande principale K du fer électrolytique, sous l'action du champ magnétique de 10.000 gauss (la direction

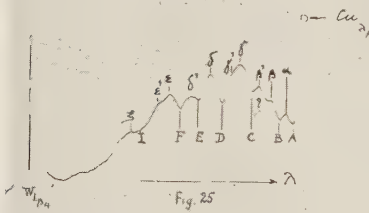
Cu. à 20°C



Cu à 20°C



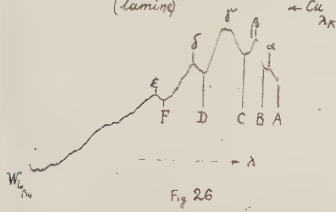
Cu à -180°C



Fe à 20°C



Cu
(lamini)



Zn à 20°C
Hexagonal.

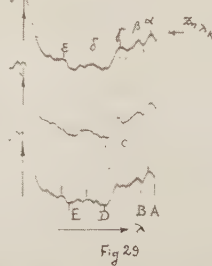


TABLEAU 9.

Éléments	α'	α	β	γ	δ	ε	ζ	η	Observ.
Cu	{ - $\Delta\lambda$ U. X. ΔV volts	1,29	5,0	{ 9,26-12,69 17,73-19,65 116,87-129,75	{ 9,26-12,69 60,67-82,02	26,82	38,5-44,15	48,39	Cubes à faces centrés fig. 27.
		8,35	32,66			216,09	257,71-296,83	326,32	
Ni	{ - $\Delta\lambda$ U. X. ΔV volts	3,85	11,0	21,7	31,9	46,6	Cubes à faces centrés fig. 28.	45,52	Pseudo-Hexagonal fig. 29.
		22,00	62,7	143,4	183,3	269,9			
Fe	{ - $\Delta\lambda$ U. X. ΔV volts	1,72	6,3	{ 13,34-16,44 54,83-67,69	{ 22,79 94,11	29,21	141,28	190,62	Pseudo-Hexagonal fig. 29.
		7,01	23,73			421,36	141,28	190,62	
Zn	{ - $\Delta\lambda$ U. X. ΔV volts	2,4	7,3	14,5	20,4	29,6	Pseudo-Hexagonal fig. 29.	29,4-33,6	téragonal
		20,2	57,5	112,9	152,4	228,4			
Ga	{ - $\Delta\lambda$ U. X. ΔV volts	2,4	11,1	15,4	20,9	29,4-33,6	Pseudo-Hexagonal fig. 29.	29,4-33,6	téragonal
		21,0	97,0	145,2	184,3	264,2-297,3			

des rayons X est normale au champ) accuse ⁽¹⁾ un déplacement vers **les grandes longueurs d'ondes** de l'ordre de 3 volts, par rapport à la bande principale K du fer.

⁽¹⁾ Voir aussi : Formann, *Phys. Rev.*, April 1914, janv. 1916.

CHAPITRE TROISIÈME

PARTIE THÉORIQUE

§ 18. — Essais sur la largeur des franges de la discontinuité K.

Nous avons vu, au chapitre I^{er}, que les niveaux énergétiques pour les franges voisines de la discontinuité K, sont donnés en première approximation, par la formule :

$$E = |P_o| + E_{min}$$

où $|P_o|$ est l'énergie des électrons libres au repos entre les atomes du cristal, E_{min} est l'énergie minima des électrons (ou ondes de Broglie) qui subissent la réflexion sélective de Bragg sur les plans réticulaires ($\alpha \beta \gamma$) du cristal.

Kronig a choisi le niveau zéro de l'énergie, de telle sorte, que les valeurs moyennes spatiales du potentiel $|P_o|$, disparaissent pour un électron « soi-disant libre ». Il a déterminé les valeurs énergétiques en volts (par la formule

$$E_{min} = \frac{h^2}{8_m} \frac{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}{d^2} \Bigg), \text{ pour les franges corrélatives à la}$$

réflexion des ondes électroniques, sur les plans réticulaires ($\alpha \beta \gamma$). Ces valeurs sont consignées dans le tableau 10, relatif au cuivre métallique.

Etant données ces valeurs, il semble qu'il doit être possible de séparer les franges, avec un spectrographe à fente fine de grande dispersion, comme celui dont nous

dispositions à Upsala ⁽¹⁾, qui permettait, en effet, d'obtenir un pouvoir séparateur de 0,35 unités X, soit environ 2,5 volts dans la région étudiée.

Pourtant, nous n'avons pu observer la séparation des franges sur nos clichés ; cela tient à ce que nous avons négligé un élément important de la question, à savoir : la largeur de ces franges.

La théorie de Kronig prévoit que la largeur des franges est égale à $2/P\alpha\beta\gamma/$ (coefficient du terme α, β, γ dans le développement en série de Fourier, du potentiel électrostatique, triplement périodique à l'intérieur du cristal). Selon Bethe, les valeurs $/P\alpha\beta\gamma/$ diminuent régulièrement quand $\Sigma (\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)$ croît.

TABLEAU 10.

$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2$	3	4	8	11	12	16	19	20	24	27
$/P\alpha\beta\gamma/$	13,4	12,6	9,05	7,5	7,15	5,85	5,15	4,95	4,25	3,85
$2/P\alpha\beta\gamma/$	26,8	25,2	18,1	15,0	14,3	11,7	10,3	9,9	8,5	7,7
E_{min.}	8,7	11,6	23,2	31,8	34,7	46,3	55,0	57,9	69,5	78,3
$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2$	32	35	36	40	43	44	48	51	52	
$/P\alpha\beta\gamma/$	3,29	3	2,96	2,68	2,50	2,45	2,26	2,14	2,09	
$2/P\alpha\beta\gamma/$	6,6	6	5,92	5,36	5,0	4,9	4,52	4,28	4,18	
E_{min.}	92,6	101	104,2	115,8	124,5	127,4	139,0	147,6	150,5	

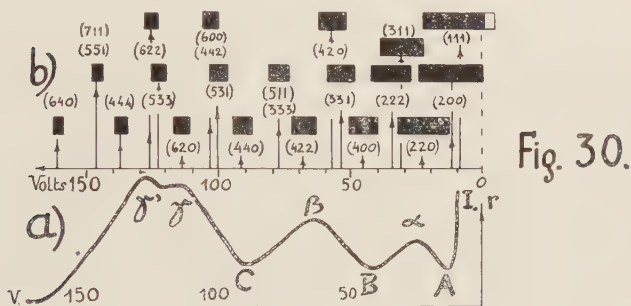
Pour mettre en évidence les largeurs $2/P\alpha\beta\gamma/$ relatives aux divers plans réticulaires ($\alpha\beta\gamma$) nous avons tracé la figure 30 b, où sont représentées, à des hauteurs différentes, les largeurs de ces franges. La figure 30 a donne l'aspect

⁽¹⁾ Coster et Veldkamp ont utilisé un spectrographe de pouvoir séparateur moindre : 1,2 unités X soit environ 8 volts.

de la courbe microphotométrique du cuivre. La comparaison de ces deux figures conduit aux conclusions suivantes :

1° la courbe d'absorption du cuivre et le schéma de la largeur des franges $2/P\alpha\beta\gamma$, ont des aspects très différents dans l'intervalle s'étendant de 0 à 40 volts. La courbe microphotométrique présente des « collines » et des « vallons », tandis que les largeurs $2/P\alpha\beta\gamma$ forment plutôt un spectre continu.

2° La concordance entre les prévisions théoriques et les



résultats expérimentaux est satisfaisante, entre 40 et 150 volts, c'est-à-dire, dans l'intervalle, où

$$14v \geq 2/P\alpha\beta\gamma \geq 4v.$$

Nous avons déduit du spectre d'absorption K du cuivre dans un cristal de CuFeS_2 (lame taillée de chalcoppyrite) que, les largeurs des deux premières franges, très voisines de la discontinuité K du cuivre, étaient de l'ordre de 12 à 16 volts $\pm 2,5$ v.

Dans l'état actuel des méthodes spectroscopiques, il ne nous a pas été permis d'obtenir une précision plus grande ; mais nous verrons que cette valeur, malgré sa détermination peu précise, est néanmoins d'une grande utilité.

§ 19. — Essai sur le pouvoir réflecteur des plans réticulaires pour les ondes électroniques.

Puisque nous n'avons pas de renseignements expérimentaux précis sur la *largeur* des franges produites par les plans réticulaires ($\alpha\beta\gamma$), ni d'indications pratiques sur leur pouvoir réflecteur pour les ondes de De Broglie (qui accompagnent les électrons expulsés), comment faut-il procéder pour pouvoir arriver à quelques conclusions pratiques ?

Admettons toujours que les positions énergétiques des franges sont fixées, en première approximation, par $E_{\min}$. Il nous reste à étudier l'influence, sur la courbe de noircissement, de la largeur des franges et du pouvoir réflecteur du cristal.

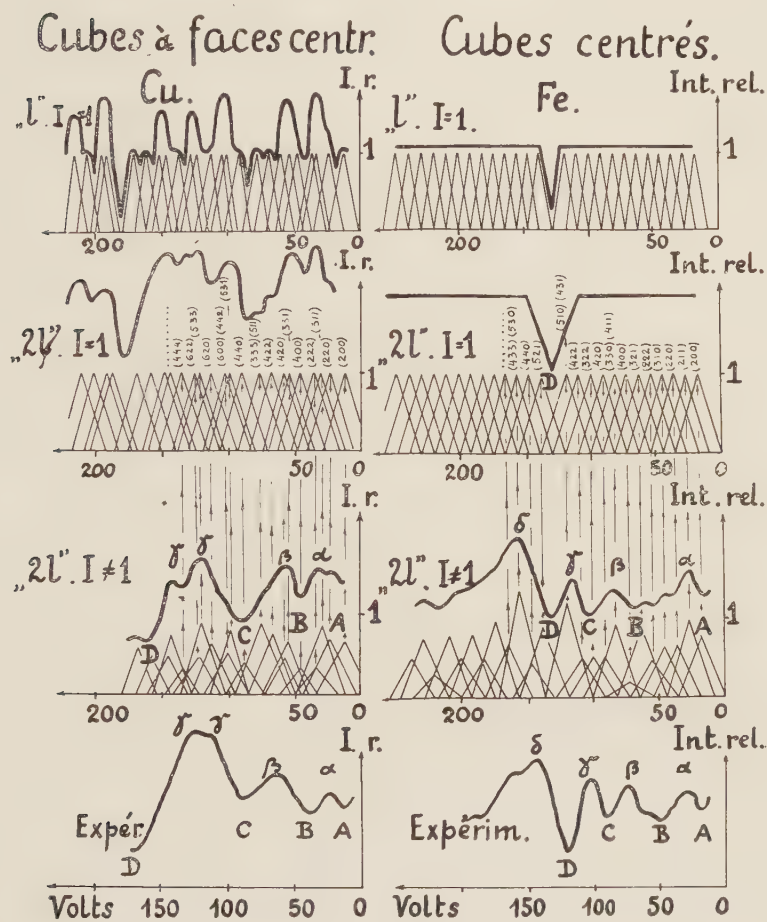
Fixons la largeur des franges à une valeur « l » volts et supposons que le pouvoir réflecteur pour tous les plans réticulaires ($\alpha\beta\gamma$) soit égal à l'unité (pour les ondes électroniques).

Considérons d'abord le système cubique à faces centrées (cuivre par exemple). Admettons que l'on travaille avec un spectrographe à fente fine, dont le pouvoir de séparation est **1 volt** par mm. de la plaque photographique, ce qui doit permettre de séparer les franges individuelles. Dans ces conditions, nous obtenons la courbe théorique (fig. 31). Cette courbe prend un aspect tout à fait différent, si l'on passe de la largeur admise pour les franges à une largeur **deux fois plus grande** (en conservant toujours la même valeur du pouvoir réflecteur pour les plans réticulaires) (fig. 31. Cubes à faces centrées).

Passons aux cubes centrés (Fe par ex.). L'hypothèse d'un pouvoir réflecteur **égal à l'unité** pour tous les plans réticulaires, avec les largeurs de franges « l » et « $2 l$ », conduit encore à des courbes différentes de celles que l'ex-

périence donne (fig. 31. Cubes centrés). Nous abandonnons donc l'hypothèse d'un pouvoir réflecteur uniforme.

Il paraît logique d'admettre un certain parallélisme,



entre l'intensité de la réflexion des rayons X sur le plan réticulaire ($\alpha \beta \gamma$), et celle de la réflexion des ondes de De Broglie, sur le même plan.

Nos connaissances sur le pouvoir réflecteur absolu des

plans réticulaires sont assez incomplètes ; les mesures délicates, n'ayant été effectuées que dans un petit nombre de cas (dans la recherche des structures cristallines l'on n'a besoin que des pouvoirs réflecteurs relatifs). Quoi qu'il en soit, les déterminations peu précises dont nous disposons, conduisent à des conclusions intéressantes et montrent le sens dans lequel il faudra orienter de nouvelles recherches, pour préciser le phénomène de la discontinuité K et des franges qui l'accompagnent.

Discutons quelques observations relatives à la détermination du pouvoir réflecteur des plans réticulaires du cuivre (radiation $K\alpha_1$ du Cu) ⁽¹⁾ (tableau 11).

TABLEAU 11 ⁽²⁾.

$(\alpha \beta \gamma)$	(1'1)	(200)	(220)	(311)	(222)	(331)	(420)
Intensité réflé- chie (totale) ..	100	54,4	55,2	70,7	23,4	82,5	106
E _{min} en volts ..	8,7	11,6	23,2	31,8	34,7	55,0	57,9
s (noircissem.) .	0,43	0,23	0,24	0,31	0,10	0,36	0,43

Nous avons démontré (page 43) que le noircissement maximum des franges est égal à $s = 0,43$.

Admettons que la frange due au plan (420) atteigne

⁽¹⁾ Rusterholz, Thèse, p. 48. Zürich, 1931.

⁽²⁾ *Remarque.* Ce n'est pas un seul système de plans parallèles [par exemple (311)] qui collabore à la formation d'une raie, mais toute la famille des plans homologues, pour lesquels, l'équidistance des plans est la même ; 12 systèmes de plans (113), ($\bar{1}\bar{3}1$), ($13\bar{1}$)... collaboreront à la formation de la raie 311. Il peut même arriver que des familles de plans aient la même équidistance, sans pour cela être homologues, comme, par exemple, les plans (333) et (511) ; tous ces plans fourniront une seule **et même raie** (pour plus de détails voir Ch. Mauguin, *La structure de cristaux*, p. 122).

Les mêmes considérations sont valables pour les plans réticulaires $(\alpha \beta \gamma)$ dans la réflexion sélective de Bragg, pour les ondes de De Broglie (Bethe, *H. d. Physik*, vol. XXIV, 2, p. 464).

cette valeur [la frange due au plan (111) ne peut être prise en considération, parce que la zone $\{111\}$ est occupée partiellement par les électrons libres (de valence) (page 30)]. Les valeurs respectives des s pour d'autres franges, sont obtenues, en admettant qu'il y ait un certain parallélisme entre les intensités de la réflexion des rayons X sur des plans réticulaires correspondants.

N'ayant pas toute la gamme des valeurs des pouvoirs réflecteurs relatifs à l'ensemble des plans ($\alpha\beta\gamma$) qui nous intéressent, nous avons procédé par des analogies plus ou moins parfaites, pour pouvoir établir toutes les valeurs respectives du noircissement s , relatif aux franges *isolées*, et aboutir à une courbe intégrale de noircissement, dont la valeur relative est déterminée à un coefficient de translation $\pm s_0$ près, en conservant son aspect (fig. 31).

Les mêmes considérations sont valables pour les cubes centrés. Les courbes ainsi obtenues, présentent des analogies avec celles que l'expérience nous donne.

De la comparaison des courbes théoriques et expérimentales, on peut conclure :

- 1° Que l'aspect de la courbe de noircissement intégral des franges dépend de *leur largeur individuelle*.
- 2° Que les pouvoirs réflecteurs pour les ondes de De Broglie ne sont pas les mêmes pour tous les plans réticulaires, et qu'il existe un certain parallélisme, entre la réflexion des rayons X et des ondes de De Broglie sur un même plan.
- 3° Que les positions des « minima » et « maxima isolés » des courbes théoriques et expérimentales ne coïncident pas parfaitement.

Nous avons négligé l'influence du terme $2s\lambda^2$ de Léon Brillouin dans la détermination (pour chaque plan) de l'énergie.

§ 19 a. — Remarque relative à la bande principale K.

Traçons en traits (—) la discontinuité K du cuivre qui, d'après Veldkamp, est à 10 volts du niveau zéro. Indiquons les franges voisines de la discontinuité K avec leurs noircissements respectifs.

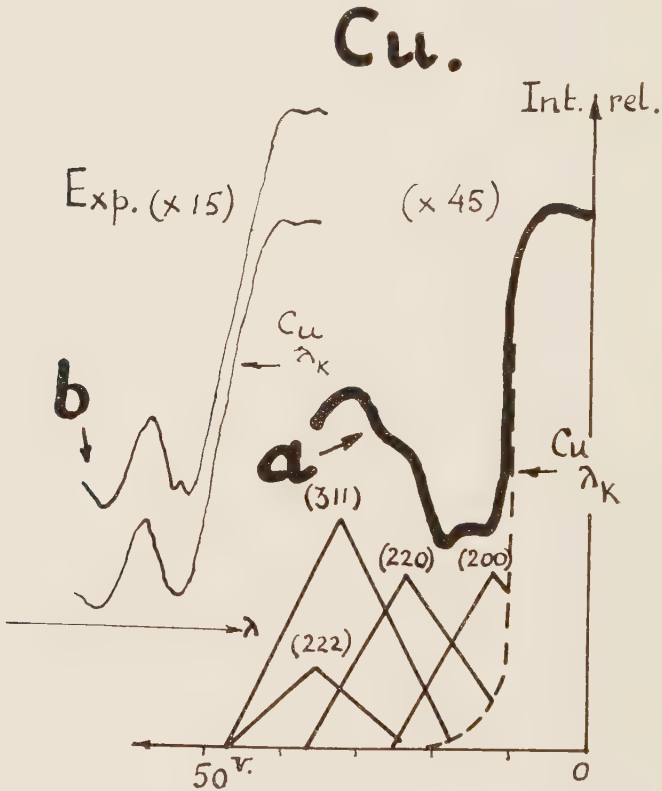


Fig. 32.

Ces données nous permettent de construire une courbe intégrale de noircissement. La courbe théorique (fig. 32 a) ainsi obtenue, montre :

- 1° Que la discontinuité K n'est pas une simple droite.
- 2° Que la position exacte d'une des branches de la discontinuité K est masquée par les franges très voisines dues aux plans (200) et (220).

Ayant agrandi 15 fois le pouvoir séparateur du microphotomètre, nous avons constaté, que la courbe de la discontinuité K n'était pas une droite, et qu'elle comportait des « irrégularités » dans la partie inférieure (fig. 32 b).

§ 20. — Pellicule de fer à haute température.

Nous allons comparer les résultats des expériences de Hanawalt et ceux que nous avons obtenus au sujet des franges du fer à haute température (voir page 43).

Hanawalt a constaté que les « minima » et les maxima de la courbe microphotométrique du spectre d'absorption K du fer « s'aplatissent » à haute température, et que, vers 860° C., tout devient « flou ».

Mes essais à Göteborg ont montré qu'à 960° C. les franges du fer réapparaissent.

Avant de procéder à l'examen de ce phénomène, rappelons que l'étude de la structure du fer, à haute température, conduisit Westgren et Phragmen ⁽¹⁾ aux résultats suivants : il n'y a pas de changement de structure, quand on passe du *fer- α* au *fer- β* ; au contraire, le passage du *fer- β* au *fer- γ* correspond à un changement complet de la structure (de 906° C. à 1.400 C.) : le réseau de cubes centrés est remplacé par un réseau de cubes à faces centrées.

Le tableau 12 donne quelques-unes des franges dues aux plans réticulaires (α β γ), ainsi que leurs positions énergétiques en volts, à partir du niveau zéro pour le *fer- β* et le *fer- γ* .

(1) Westgren et Phragmen, « X-Ray studies of the Crystal structure of steel ». *Journ. of Iron and Steel Instit.*, t. 105, 241, 1922.

TABLEAU 12.

(α β γ)	(110)	(111)	(200)	(211)	(220)	(310)	(311)	(222)	(400)	(420)
Fer- β	8°9		17°9	26°9	35°8	44°8		53°7	71°6	89°5
Fer- γ		8°5	11°3		22°7		31°2	34°0	45°3	56°6

A la limite de deux phases du *fer- β* et du *fer- γ* , l'intensité du pouvoir réflecteur des plans réticulaires de la phase β est fortement diminuée par l'agitation thermique, ainsi que par la tendance de la maille à prendre une nouvelle structure, qui conduit à une autre répartition d'énergie dans les franges.

Ceci montre qu'à la limite de deux phases, α et γ , ces deux mêmes causes ont pour effet de « niveler » les franges que la phase β accuse, et ce n'est qu'à une température supérieure à 906° C., dans l'intervalle où réapparaît nettement la phase γ , que l'on observera des franges analogues à celles du cuivre à 20° C., mais beaucoup plus faibles.

C'est ce que nos expériences exécutées à Göteborg ont démontré.

§ 21. — Franges voisines de la discontinuité K dans les composés.

Le perfectionnement des méthodes spectroscopiques a montré que les spectres d'absorption de rayons X sont modifiés par la nature du composé chimique où se trouve engagé l'élément émetteur, et que ces modifications sont de l'ordre de quelques unités X (1 u. x. — 1.10^{-11} cm.).

Le fait, que la longueur d'onde de la discontinuité K d'un élément dépend de sa constitution chimique, signifie que l'énergie du niveau K est différente, suivant le composé où entre l'élément émetteur.

TABLEAU 13.

	α'	A	α	B	β	C	γ	D	δ	E	ϵ	λ	X Origine incon.	Observation
FeS_2	$\left. \begin{array}{l} -\Delta\lambda \text{ U. X.} \\ \Delta \text{ V volts} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 2,47 \\ 9,61 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 4,94 \\ 19,75 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 9,56 \\ 38,61 \end{array} \right\}$		$\left. \begin{array}{l} 12,15 \\ 49,46 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 21,81 \\ 89,73 \end{array} \right\}$						$\left. \begin{array}{l} 46,01 \\ 192,56 \end{array} \right\}$	Type pyrite
FeS	$\left. \begin{array}{l} -\Delta\lambda \text{ U. X.} \\ \Delta \text{ V volts} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 2,65 \\ 10,74 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 4,57 \\ 18,61 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 6,61 \\ 27,01 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 11,76 \\ 48,24 \end{array} \right\}$		$\left. \begin{array}{l} 19,81 \\ 81,91 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 20,89 \\ 86,24 \end{array} \right\}$					$\left. \begin{array}{l} 25,18 \\ 104,24 \end{array} \right\}$	Type pyrite
CuFeS_2	$\left. \begin{array}{l} -\Delta\lambda \text{ U. X.} \\ \Delta \text{ V volts} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,38 \\ 5,63 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 3,33 \\ 13,61 \end{array} \right\}$		$\left. \begin{array}{l} 7,75 \\ 31,35 \end{array} \right\}$		$\left. \begin{array}{l} 11,59 \\ 47,61 \end{array} \right\}$		$\left. \begin{array}{l} 16,38 \\ 67,48 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 19,46 \\ 80,32 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 26,88 \\ 111,42 \end{array} \right\}$		$\left. \begin{array}{l} 29,57 \\ 122,77 \end{array} \right\}$	Type chalcopyrite
Fe_2O_3	$\left. \begin{array}{l} -\Delta\lambda \text{ U. X.} \\ \Delta \text{ V volts} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,29 \\ 5,27 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 3,33 \\ 13,64 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 7,41 \\ 30,43 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 11,66 \\ 48,01 \end{array} \right\}$								$\left. \begin{array}{l} 30,69 \\ 127,73 \end{array} \right\}$	Type Corindon Hexagonal
KFe(CN)_6	$\left. \begin{array}{l} -\Delta\lambda \text{ U. X.} \\ \Delta \text{ V volts} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,88 \\ 7,70 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 3,38 \\ 13,86 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 6,17 \\ 34,35 \end{array} \right\}$									$\left. \begin{array}{l} 9,60 \\ 39,53 \end{array} \right\}$	Monoclinique
FeO	$\left. \begin{array}{l} -\Delta\lambda \text{ U. X.} \\ \Delta \text{ V volts} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 3,39 \\ 13,89 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 4,30 \\ 17,61 \end{array} \right\}$		$\left. \begin{array}{l} 9,69 \\ 39,84 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 16,28 \\ 67,18 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 20,76 \\ 85,48 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 25,28 \\ 104,88 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 29,80 \\ 123,94 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 37,64 \\ 156,94 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 42,27 \\ 177,13 \end{array} \right\}$		$\left. \begin{array}{l} 47,5 \\ 199,55 \end{array} \right\}$	Type NaCl Cubique
Oxalate de Fe	$\left. \begin{array}{l} -\Delta\lambda \text{ U. X.} \\ \Delta \text{ V volts} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,86 \\ 7,63 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 3,66 \\ 13,37 \end{array} \right\}$		$\left. \begin{array}{l} 7,32 \\ 29,66 \end{array} \right\}$		$\left. \begin{array}{l} 9,69 \\ 39,96 \end{array} \right\}$		$\left. \begin{array}{l} 12,26 \\ 50,51 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 14,70 \\ 60,64 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 20,46 \\ 84,64 \end{array} \right\}$		$\left. \begin{array}{l} 28,76 \\ 119,63 \end{array} \right\}$	
Métacrite ($\approx 10\% \text{ Ni}$)	$\left. \begin{array}{l} -\Delta\lambda \text{ U. X.} \\ \Delta \text{ V volts} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 4,91 \\ 20,04 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 5,9 \\ 24,16 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 8,97 \\ 36,94 \end{array} \right\}$			$\left. \begin{array}{l} 15,8 \\ 65,02 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 20,9 \\ 86,40 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 23,17 \\ 95,92 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 25,16 \\ 104,22 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 29,79 \\ 123,74 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 32,57 \\ 138,05 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \text{Voir Planche} \\ \text{p. 71} \end{array} \right\}$	Cubique

TABLEAU 14.

Composés	A	α	B	β	β'	γ	γ'	Observations
CuF ₂	$\left. \begin{array}{l} -\Delta\lambda \text{ U. X.} \\ \Delta V \text{ volts} \end{array} \right\}$ 4,8 11,7	$\left. \begin{array}{l} 2,7 \\ 17,6 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 4,2 \\ 27,5 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 5,4 \\ 36,0 \end{array} \right\}$		$\left. \begin{array}{l} 14,9 \\ 99,2 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 17,4 \\ 114,8 \end{array} \right\}$	a = 5,4 Å Cubique. Type fluorine
CuS	$\left. \begin{array}{l} -\Delta\lambda \text{ U. X.} \\ \Delta V \text{ volts} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 2,0 \\ 11,1 \end{array} \right\}$		$\left. \begin{array}{l} 4,6 \\ 30,7 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 7,6 \\ 49,8 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 141 \\ 92,8 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 15,6 \\ 103,8 \end{array} \right\}$	a = 3,76 Å ; c = 16,26 Å Hexagonal
Cu ₂ S	$\left. \begin{array}{l} -\Delta\lambda \text{ U. X.} \\ \Delta V \text{ volts} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 2,8 \\ 18,4 \end{array} \right\}$		$\left. \begin{array}{l} 5,5 \\ 31,1 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 7,5 \\ 49,2 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 13,9 \\ 91,6 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 15,9 \\ 104,3 \end{array} \right\}$	a = 11,8 Å ; b = 27,2 Å ; c = 22,7 Å Rhombique
Cu ₂ O	$\left. \begin{array}{l} -\Delta\lambda \text{ U. X.} \\ \Delta V \text{ volts} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,7 \\ 10,3 \end{array} \right\}$		$\left. \begin{array}{l} 4,3 \\ 28,7 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 7,4 \\ 48,4 \end{array} \right\}$			a = 4,29 Å Type cuprite
Cu ₂ O	$\left. \begin{array}{l} -\Delta\lambda \text{ U. X.} \\ \Delta V \text{ volts} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 3,2 \\ 20,9 \end{array} \right\}$			$\left. \begin{array}{l} 7,6 \\ 50,3 \end{array} \right\}$			a = 4,29 Å Type cuprite Lame taillée. R. X. 1 au (111)
CuO	$\left. \begin{array}{l} -\Delta\lambda \text{ U. X.} \\ \Delta V \text{ volts} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 3,4 \\ 22,2 \end{array} \right\}$		$\left. \begin{array}{l} 6,5 \\ 41,9 \end{array} \right\}$				Triclinique Type NaCl (mod.)
Cu ₃ Sn phase (ε)	$\left. \begin{array}{l} -\Delta\lambda \text{ U. X.} \\ \Delta V \text{ volts} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 5,9 \\ 28,6 \end{array} \right\}$			$\left. \begin{array}{l} 7,7 \\ 41,7 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 33,5 \\ 219,6 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 43,5 \\ 239,8 \end{array} \right\}$	a = 2,75 Å ; c/a = 1,568 Hexagonal Phase (ε)
CuAu 50 At%	$\left. \begin{array}{l} -\Delta\lambda \text{ U. X.} \\ \Delta V \text{ volts} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 2,7 \\ 17,7 \end{array} \right\}$			$\left. \begin{array}{l} 7,7 \\ 40,3 \end{array} \right\}$			a = 3,98 Å ; c/a = 0,935 Tétragonal (Maille modifiée)
CuAu 25 At%	$\left. \begin{array}{l} -\Delta\lambda \text{ U. X.} \\ \Delta V \text{ volts} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 3,25 \\ 25,0 \end{array} \right\}$		$\left. \begin{array}{l} 6,5 \\ 43 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 13,0 \\ 86 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 25 \\ 99 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 23 \\ 153 \end{array} \right\}$	a = 3,75 Å Cubique

Nous avons vu dans les chapitres précédents que l'aspect des franges de la discontinuité K des métaux, **dépend du type de réseau cristallin.**

La théorie de Kronig prévoit que la grandeur de la fluctuation « des minima » et « des maxima isolés », voisins de la discontinuité K, est déterminée par $\frac{|P_{\alpha\beta\gamma}|}{E_{min}}$. Or, pour certaines valeurs de α , β et γ $|P_{\alpha\beta\gamma}| = 0$, en raison des propriétés de symétrie des cristaux ; c'est un facteur qui est visiblement lié au facteur de structure. Par conséquent, c'est le type du réseau cristallin qui déterminera l'aspect des franges de la discontinuité K, c'est-à-dire, l'aspect de la courbe microphotométrique du spectre d'absorption K. C'est ce que nous avons démontré par quelques observations relatives aux franges proches de la bande principale K, en augmentant 15 fois le pouvoir de résolution du microphotomètre.

Il est facile de constater que les courbes microphotométriques (fig. 33) de

FeCO₃ type CaCO₃

FeF₂ » Rutile.

CuF₂ » CaF₂... présentent des aspects différents.

Les composés, qui appartiennent à un même type de réseau cristallin, présenteront des analogies, en tenant compte, bien entendu, des modifications survenues dans les dimensions de leurs mailles. Les tableaux 13 et 14 résument les observations relatives aux composés du Fe et du Cu.

Examinons quelques composés du fer et du cuivre, par ordre de complexité chimique croissante, appartenant aux différents types de structure (1).

(1) Ch. Mauguin, *loc. cit.*, p. 213.

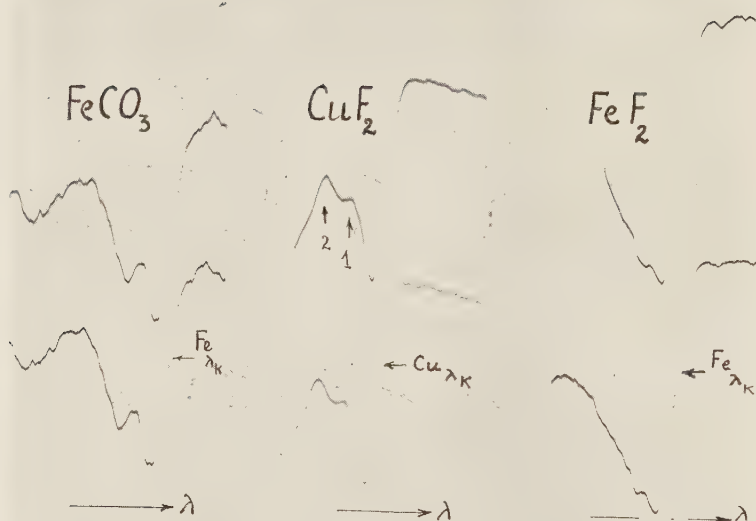


Fig. 33.



Fig. 35.

Fig. 36.

I. — COMPOSÉS TERNAIRES AB_2 ⁽¹⁾. FeF_2 type rutile.

Une simple comparaison des bandes d'absorption K du fer pur et du fer dans FeF_2 montre que la discontinuité K de FeF_2 est déplacée vers les *courtes* longueurs d'onde de 6,9 unités X, par *rapport* à la bande principale K du *fer pur*. Ce déplacement paraît quelque peu « anormal » pour FeF_2 . En contrôlant les résultats des observations, nous avons constaté qu'il existe dans le spectre d'absorption de FeF_2 , près du bord principal K du côté des **grandes** longueurs d'onde, une faible ligne *gris-blanc*.

Nous avons vu (page 61) que la position exacte d'une des branches de la discontinuité K du cuivre est masquée par les franges (200) et (220).

Essayons d'appliquer le même mode de raisonnement à la discontinuité K de FeF_2 , qui cristallise dans le même système que le rutile TiO_2 .

Greenwood ⁽²⁾ a déterminé les pouvoirs réflecteurs des différents plans réticulaires du *rutile*. Les observations de Greenwood et les positions énergétiques des franges dues aux plans $(\alpha\beta\gamma)$ de FeF_2 , calculées à l'aide de $E_{min} = \frac{h^2}{8m} \cdot \frac{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}{d^2}$, sont consignées dans le tableau 15.

TABEAU 15.

$(\alpha\beta\gamma)$	(101)	(111)	(220)	(300)	(002)	(102)	(400)	(222)
Intensité observée	95	60	105	10	18	10	2	38
E_{min}	7 ¹	9 ⁰	15 ⁵	17 ⁴	20 ⁸	28 ⁵	31 ⁰	36 ²

⁽¹⁾ Ch. Mauguin, *loc. cit.*, p. 230.

⁽²⁾ Bragg, *Atomic Structur*, p. 103.

En admettant les hypothèses (page 59), on constate que la position de la discontinuité K de FeF_2 ⁽¹⁾ sera fortement influencée par les trois premières franges dues aux plans (101), (111) et (220), car les zones $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{001\}$ sont occupées par les électrons de valence.

Traçons en traits (— —) la position de la discontinuité K de FeF_2 , et indiquons les positions des franges dues aux différents plans réticulaires avec leurs noircissements res-

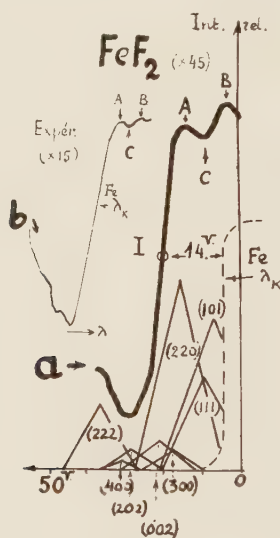


Fig. 34.

pectifs. Ces données nous permettront de construire une courbe de noircissement intégral du spectre d'absorption K du FeF_2 . La courbe obtenue montre qu'il y a deux crêtes A et B (du côté des grandes longueurs d'onde dans l'échelle des ondes) et elle s'écarte de la discontinuité K de 14 volts, ce qui correspond à 3,4 unités X dans la région

⁽¹⁾ D'ailleurs le noircissement des discontinuités K des composés est généralement beaucoup plus faible que celui des métaux purs.

étudiée. Il faut donc *retrancher* ces 3,4 unités X, de celles que l'expérience nous donne, pour avoir une position de la bande principale K de FeF_2 par rapport à celle du fer pur.

Ainsi, le déplacement « anormal » de la discontinuité K de FeF_2 , est dû, surtout, à l'influence des plans réticulaires (101), (111) et (220), dont les franges correspondantes *masquent* la position exacte de la discontinuité K, et *forment* une ligne de séparation gris-blanc C du côté des *grandes* longueurs d'onde, dues aux crêtes A et B (fig. 34).

II. — COMPOSÉS QUATERNAIRES.

Chalcopyrite : CuFeS_2 .

Pauling et Brockway supposent que la maille du chalcopyrite contient deux états : $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_2$ et $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_2$ ⁽¹⁾.

L'étude des spectres d'absorption K du fer et du cuivre, dans ce minéral, conduit aux conclusions suivantes :

1° le fer, dans CuFeS_2 , donne un spectre d'absorption K très faible ; il est difficile de déceler l'existence de deux valences.

2° Par contre, dans ce même minéral, le cuivre possède deux valences dans la bande d'absorption K. On constate, en effet, que le spectre d'absorption K présente une bande due à la superposition de deux valences, bande qui est identique à celle d'absorption K du mélange artificiel du CuO et Cu_2O ⁽²⁾.

Ainsi, l'étude préliminaire du spectre d'absorption K du cuivre dans CuFeS_2 , confirme partiellement l'hypothèse de Pauling et Brockway sur l'existence de *deux états*, dans la maille du chalcopyrite.

⁽¹⁾ Pauling et Brockway, *Z. f. Kristal.*, 82, 188, 1932.

⁽²⁾ Voir Planche p. 71.

III. — COMPOSÉS A PLUS DE 6 ATOMES.

a) *Spinelle : magnétite* Fe_3O_4 ⁽¹⁾.

La magnétite a la même structure que le spinelle, les atomes Fe^{II} bivalents tenant la place des atomes Mg, et les atomes Fe^{III} remplaçant les atomes Al.

L'étude du spectre d'absorption K du fer dans Fe_3O_4 , par Lindsay et Voorheer ⁽²⁾, avait démontré l'existence d'une seule sorte d'atomes. Après de nombreux essais, nous avons pu observer un *palier* ⁽³⁾ dans la discontinuité K de Fe_3O_4 , dont l'apparition peut être attribuée à l'existence de deux valences de fer, dans le cristal de la magnétite. Nous avons constaté sur la courbe microphotométrique (fig. 35), que la différence entre les bandes de Fe^{II} et Fe^{III} est très petite ($\approx 0,5$ unité X).

b) *Sels complexes* : $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

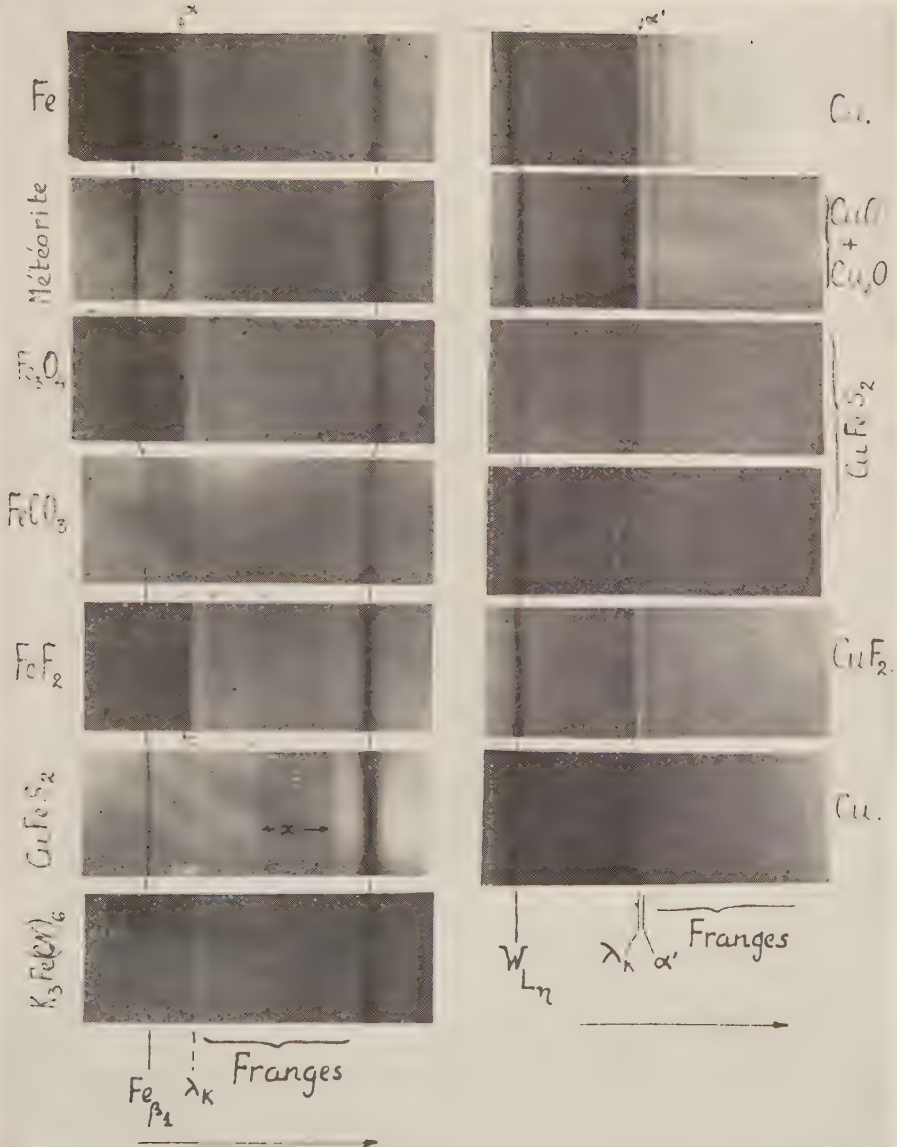
Nous avons constaté que $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ se décompose sous l'action prolongée des rayons X ; ceci se traduit par l'apparition d'un *palier* dans la courbe microphotométrique (fig. 36) du spectre d'absorption de fer dans le cristal de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ et par le changement de couleur du cristal qui passe du jaune pâle à l'orangé ; il semble donc qu'il coexiste, dans la substance irradiée par les rayons X, deux sortes d'atomes de fer.

Nous voyons finalement qu'une analyse des franges voisines de la discontinuité K, en s'aidant des théories de Brillouin et de Kronig, et qu'une application méthodique des données cristallographiques, *précisent* et *élargissent* le domaine inconnu des spectres d'absorption K des rayons X.

⁽¹⁾ Mauguin, *loc. cit.*, p. 261.

⁽²⁾ Lindsay et Voorheer, *Phil. Mag.*, 6, 910, 1928.

⁽³⁾ En effet ni le spectre du fer pur, ni celui des composés comme FeO , FeCo_3 ... ne comportent de *palier* dans la discontinuité K.



RÉSUMÉ

I. — Dans le premier chapitre, nous avons rappelé succinctement les théories de L. Brillouin et de Kronig qui permettent d'analyser le phénomène des franges voisines de la discontinuité K.

II. — Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit les spectrographes que nous avons été amené à construire pour nos recherches, ainsi que les différents appareils accessoires. En outre, nous avons indiqué les procédés de préparation des lames minces dans le cas du cuivre.

III. — Dans l'étude relative aux franges voisines de la discontinuité K, nous sommes parvenus aux résultats suivants :

1° La largeur des franges voisines de la discontinuité K oscille entre 12 et 16 volts.

2° Il existe un certain parallélisme entre le pouvoir réflecteur des plans réticulaires des rayons X et celui des ondes de De Broglie qui accompagnent les électrons expulsés.

3° La position exacte d'une des branches de la discontinuité K est masquée par les franges très voisines du bord principal K.

4° Sous l'influence du laminage, les intensités des franges éprouvent des changements.

5° Aux basses températures (-180° C.), il existe un

léger déplacement de la discontinuité K vers les *grandes* longueurs d'onde pour le Cu et pour le Fe.

6° Les franges du fer- γ apparaissent à 960°-970° C. et les positions énergétiques des « minima isolés » du fer- γ concordent bien avec celles du cuivre à 20° C.

7° La position de la bande principale K du fer dans FeF_2 (type rutile) est fortement masquée par les franges très voisines.

8° L'hypothèse de l'existence de deux états : $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_2$ et $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_2$ dans CuFeS_2 (chalcopyrite) prévus par Pauling est confirmée partiellement.

9° Le spectre d'absorption K de la magnétite accuse un palier qui peut être attribué à l'existence de deux sortes d'atome de fer dans Fe_3O_4 .

10° Sous l'action prolongée des rayons X, le cristal $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ se décompose : changement de couleur, palier dans la bande K.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7
CHAPITRE PREMIER	
§ 1. Absorption des rayons X par la matière.....	10
§ 2. Relation relative à l'émission et à l'absorption.....	11
§ 3. Absorption moléculaire.....	11
§ 4. Franges voisines de la discontinuité K.....	14
A. Théorie de L. Brillouin	16
B. Théorie de Kronig.....	20
§ 5. — Probabilité de passage des électrons dans les zones d'énergie perturbée et non perturbée.....	24
§ 6. Signification des « maxima » et des « minima isolés » dans la courbe microphotométrique de la discontinuité K.....	28
§ 7. Remarque relative à la formule 9.....	29
CHAPITRE DEUXIÈME	
§ 8. Spectrographes	32
§ 9. Spectres d'absorption K.....	34
§ 10. Mesures sur les spectres d'absorption K.....	36
§ 11. Préparation des lames minces du cuivre	37
§ 12. Netteté du spectre d'absorption K.....	39
§ 13. Netteté des franges.....	41
§ 14. Temps d'exposition optimum.....	41
§ 15. Pellicule de fer à haute température.....	43
§ 16. Basses températures.....	46
§ 17. Action de laminage sur les intensités des franges voisines de la discontinuité K.....	49
CHAPITRE TROISIÈME	
§ 18. Essai sur la largeur des franges de la discontinuité K.....	53
§ 19. Essai sur le pouvoir réflecteur des plans réticulaires pour les ondes électroniques	56

§ 19 a. Remarque relative à la bande principale K.....	59
§ 20. Pellicule de fer à haute température.....	60
§ 21. Franges voisines de la discontinuité K dans les composés...	61
RÉSUMÉ.....	70

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Ordre et désordre dans les alliages
métalliques.

Vu et approuvé :

Paris, le 26 avril 1939,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

